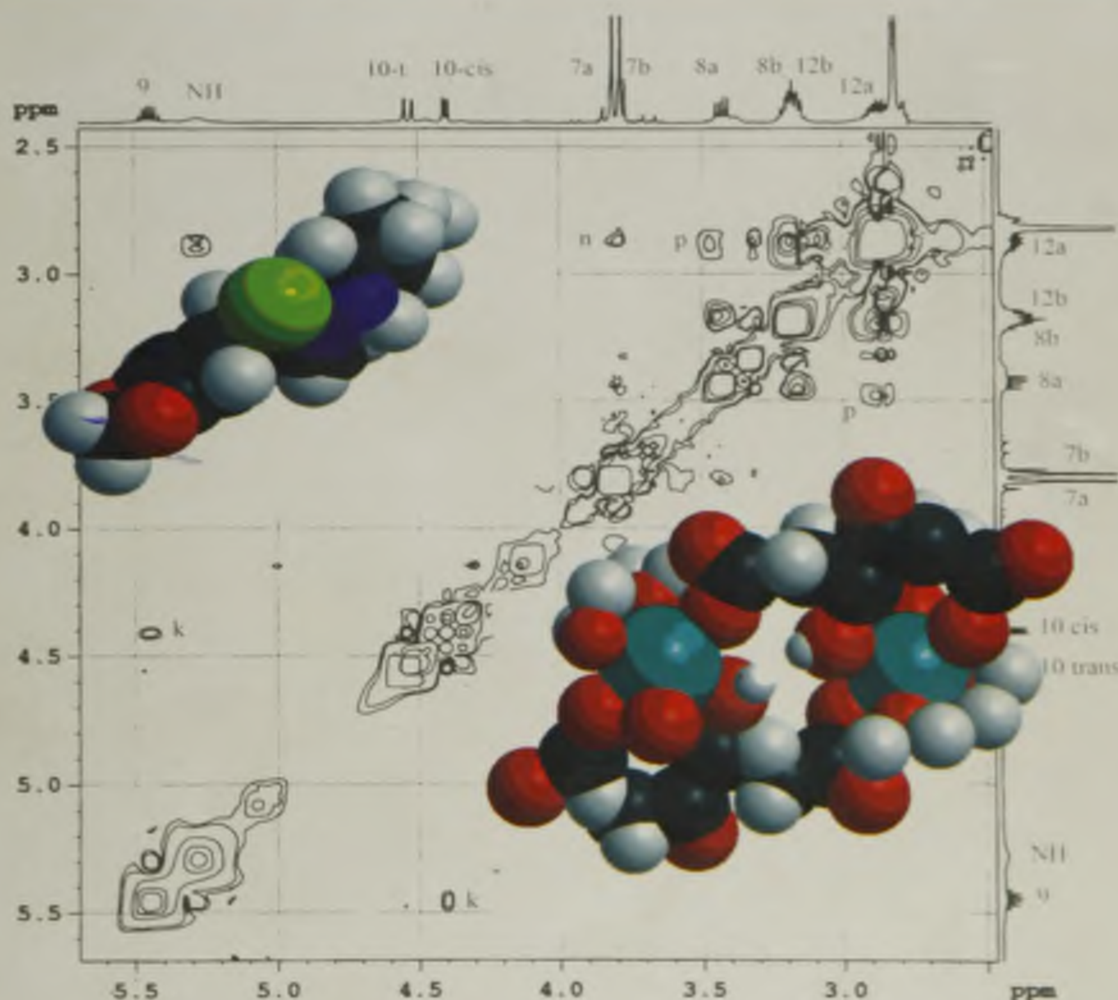
PGS, TS. TRẦN THỊ ĐÀ (CHỦ BIÊN) - GS, TS. NGUYỄN HỮU ĐĨNH

PHỨC CHẤT

PHƯƠNG PHÁP TỔNG HỢP VÀ NGHIÊN CỨU CẤU TRÚC





NHÀ XUẤT BẢN KHOA HỌC VÀ KỸ THUẬT

PGS. TS. TRẦN THỊ ĐÀ (Chủ biên), GS. TS. NGUYỄN HỮU ĐĨNH

PHỨC CHẤT

PHƯƠNG PHÁP TỔNG HỢP VÀ NGHIÊN CỨU CẤU TRÚC



NHÀ XUẤT BẢN KHOA HỌC VÀ KỸ THUẬT
HÀ NỘI

LỜI NÓI ĐẦU

Tổng hợp và nghiên cứu các hợp chất phức chất là một trong những hướng phát triển cơ bản của hóa học vô cơ hiện đại. Có thể nói rằng hiện nay hóa học phức chất đang phát triển rực rỡ và là nơi hội tụ những thành tựu của hoá lí, hoá phân tích, hóa học hữu cơ, hóa sinh, hóa môi trường, hóa dược.

Hóa học phức chất có quan hệ mật thiết với hóa hữu cơ và là lĩnh vực mà các nhà hóa học hữu cơ có thể tìm thấy những ứng dụng thực tế cho các hợp chất mà họ tổng hợp hoặc tách biệt được. Rất nhiều phức chất đã được sử dụng làm xúc tác cho nhiều phản ứng mới lạ trong tổng hợp hữu cơ nhất là trong tổng hợp bất đối, tổng hợp lựa chọn lập thể. Việc sử dụng các phối tử hữu cơ đã cho hóa học phức chất một không gian phát triển vô tận và đầy hứa hẹn, bởi vì nghệ thuật tổng hợp hữu cơ tinh vi có thể giúp tạo ra hàng loạt phối tử thỏa mãn yêu cầu đa dạng của sự tạo phức và phù hợp với việc hiện thực hóa các ý tưởng sáng tạo độc đáo của các nhà hóa học phức chất.

Hóa học phức chất đang phát huy ảnh hưởng sâu rộng sang lĩnh vực hóa sinh cả về lí thuyết và ứng dụng. Rất nhiều thành tựu trong lĩnh vực hóa sinh vô cơ và trong y dược gắn liền với việc nghiên cứu phức chất trong các hệ sinh học. Những qúa trình quan trọng nhất của sự sống như sự quang hợp, sự vận chuyển oxi và cacbon đioxit trong cơ thể, sự xúc tác enzim đã dần được sáng tỏ nhờ xác định được cấu trúc và vai trò của các phức chất đại phân tử (supamolecular).

Trong những năm gần đây hóa học phức chất phát triển một cách mạnh mẽ không những trong nghiên cứu hàn lâm mà cả trong nghiên cứu ứng dụng vào công nghiệp. Trong công nghiệp hóa học, xúc tác phức chất đã làm thay đổi cơ bản qui trình sản xuất nhiều hoá chất cơ bản như axetanđehit, axit axetic, và nhiều loại vật liệu như chất dẻo, cao su (trên cơ sở polime trùng hợp). Những hạt nano phức chất chùm kim loại đang được nghiên cứu sử dụng làm xúc tác cho ngành "hóa học xanh" sao cho có được các qúa trình sản xuất không gây độc hại cho môi trường, cũng như cho việc tạo lập các vật liệu vô cơ mới với những tính năng ưu việt so với các vật liệu truyền thống.

Trong công nghiệp hóa dược, các phức chất chứa các phối tử bất đối đã được dùng phổ biến để tổng hợp lựa chọn lập thể các dược chất mà bằng phương pháp thông thường không thể tổng hợp được.

Ở nước ta, cho đến thời điểm hiện nay vẫn chưa có một cuốn sách chuyên sâu về phức chất. Hóa học phức chất mới chỉ được đề cập từng chương riêng rẽ trong các sách hóa học vô cơ, cấu tạo chất và hoá học phân tích (chủ yếu là phức chất trong

dung dịch). Đó là một bất lợi cho việc giảng dạy, học tập và nghiên cứu hóa học phức chất ở các Trường đại học và các Viện khoa học.

Cuốn sách **"Phức chất - phương pháp tổng hợp và nghiên cứu cấu trúc"** được viết như một giáo trình vừa cơ bản, vừa chuyên sâu và nâng cao về hóa học phức chất nhằm làm tài liệu cho ***Sinh viên chuyên ngành Hoá học các năm cuối khoá, Học viên cao học, Nghiên cứu sinh, Cán bộ giảng dạy, Cán bộ nghiên cứu trẻ và những nhà hoá học quan tâm tới những vấn đề hiện đại của Hoá học phức chất.***

Ở cuốn sách này, những *kiến thức cơ bản về hóa học phức chất* được trình bày không chỉ ở chương 1, 2, 3 mà còn lồng vào những mục thích hợp ở các chương 4, 5, 6, 7 là những chương viết về các *phương pháp phổ nghiên cứu cấu trúc phức chất*. Để giành thời lượng cho những vấn đề hiện đại của hoá học phức chất, trong cuốn sách này sẽ lược bớt một số kiến thức về phức chất mà sinh viên đã học qua ở những học phần có liên quan.

Ngoài mục tiêu trang bị kiến thức cơ bản về hoá học phức chất, cuốn **"Phức chất - phương pháp tổng hợp và nghiên cứu cấu trúc"**, như tên gọi của nó, còn nhằm một mục tiêu cao hơn là cung cấp "*phương pháp thực hành*", đó là: phương pháp tổng hợp phức chất; phương pháp xác định thành phần phức chất; cách thức phân tích các phổ UV-Vis, IR, Raman, NMR, MS với hy vọng tạo thuận lợi cho những nhà hoá học trẻ trong học tập, giảng dạy và nghiên cứu phức chất. Chính vì thế, ở mỗi chương, sau phần cơ sở lí thuyết được viết ngắn gọn, phần phương pháp tiến hành được viết tỉ mỉ với các số liệu cụ thể, có chỉ dẫn rõ ràng các mục các bảng liên quan có trong sách. Các bảng biểu, giản đồ, phổ đồ đưa ra để phân tích, dù lấy từ công trình của các tác giả trong nước hay ngoài nước, đều được lựa chọn, cân nhắc sao cho đảm bảo tính khoa học, chuẩn xác, cập nhật.

Trong cuốn sách có dẫn ra tài liệu tham khảo cho từng vấn đề hẹp nhằm giúp độc giả nếu có nhu cầu sẽ nhanh chóng tìm được những thông tin chi tiết hơn. Vấn đề thuật ngữ và danh pháp ở nước ta còn đang được bàn luận, vì thế trong một số trường hợp chúng tôi tạm dùng nguyên dạng tiếng Anh.

Các tác giả thấy trước rằng, viết một cuốn sách vừa cung cấp kiến thức cơ bản và nâng cao, vừa cố gắng bao quát những thành tựu mới nhất, vừa cung cấp phương pháp, cách thức thực hành là một việc khó. Vì thế cuốn sách chắc chắn còn có những thiếu sót. Các tác giả mong muốn nhận được ý kiến đóng góp của độc giả để cuốn sách ngày càng hoàn thiện hơn.

Hà Nội, tháng 10 năm 2006

Các tác giả

PGS. TS. Trần Thị Đà - GS. TS. Nguyễn Hữu Đĩnh

MỤC LỤC

Chương 6

PHƯƠNG PHÁP PHỔ CỘNG HƯỞNG TỪ HẠT NHÂN 295

Chương 1
PHỨC CHẤT - NGUYÊN TỬ TRUNG TÂM - PHỐI TỬ

1.1. PHỨC CHẤT VÀ SỰ TẠO THÀNH PHỨC CHẤT

1.1.1. Diện mạo của hóa học phức chất ngày nay

Hợp chất phức chất đầu tiên được tổng hợp trong phòng thí nghiệm là xanh Berlin bởi Disbach vào năm 1704. Nhưng phải gần 2 thế kỉ sau, vào cuối thế kỉ XIX, với sự ra đời thuyết phối trí của Vecne (Alfred Werner, giải thưởng Nobel năm 1913), các kiến thức về phức chất lúc đó mới được hệ thống hóa và một lĩnh vực đặc sắc của hóa học vô cơ đã được hình thành và phát triển thành hóa học phức chất ngày nay.

Sang đầu thế kỉ XX, hóa học phức chất có được sự thay đổi về chất. Đó là việc xây dựng được quan niệm về liên kết phối trí (liên kết cho nhận) trên cơ sở thuyết cặp electron về liên kết cộng hóa trị của Liuyt.

Thời kì giữa thế kỉ XX được đặc trưng bởi sự nở rộ của các thuyết hiện đại về bản chất của liên kết trong phức chất nhờ vận dụng những thành quả của cơ học lượng tử trong nghiên cứu liên kết hóa học. Thuyết liên kết hóa trị (VB) với quan điểm lai hóa obitan cho phép giải thích một cách dễ dàng sự tồn tại các số phối trí khác nhau, cấu hình không gian và từ tính của một số phức chất. Thuyết trường tinh thể nổi bật ở tính định lượng thông số tách Δ hay 10 Dq, nhờ đó đã giải thích khá tốt phổ d - d, từ tính và cả cấu hình của phức chất. Việc mô tả đầy đủ bản chất của các kiểu liên kết trong phức chất được thực hiện bởi thuyết obitan phân tử (MO). Thuyết MO dựa trên luận điểm là liên kết trong phức chất không phải được đảm bảo bởi các electron của các obitan nguyên tử (AO) định vị ở ion trung tâm hay ở phối tử, mà bởi sự tạo thành các obitan phân tử chung cho các hạt nhân tham gia liên kết.

Ra đời từ sự tích lũy các dữ kiện thực nghiệm phong phú, các thuyết về liên kết phối trí đã góp phần phát huy tác dụng giúp cho sự phát triển mạnh mẽ hơn của việc tổng hợp và nghiên cứu các hợp chất phức chất ở các giai đoạn tiếp theo.

Từ cuối thế kỉ XX đến nay hóa học phức chất bước vào thời kì phát triển mới đầy ấn tượng cả về lí thuyết và ứng dụng thực tiễn.

Những thành tựu tuyệt vời mà hóa học phức chất đã đạt được, những hướng nghiên cứu mới mẻ hấp dẫn mà các nhà hóa học phức chất đang tiến hành thật vô cùng phong phú và rộng lớn, khó có thể liệt kê hết được. Tuy nhiên, có thể nêu lên

những vấn đề nổi bật nhất, cũng là những xu hướng phát triển mạnh mẽ nhất của hoá học phức chất giai đoạn này là:

1. Nghiên cứu các phức chất với các phối tử không kinh điển, phối tử hữu cơ phức tạp, đặc biệt là nghiên cứu các phức chất cơ kim và các phức chất chùm

Các phức chất với các phối tử không kinh điển (phối tử π-axit) được nghiên cứu một cách có hệ thống. Người ta đã tổng hợp hàng loạt các phức chất caobonyl, phức chất với các phối tử isonitril, photphin, N_2, O_2, CS, NS, H^-, đithiolen, phối tử loại anken, ankin, halocacbon (dẫn xuất halogen), phối tử chứa các hệ electron π giải tỏa, phối tử mũ và các phối tử vòng lớn. Việc sử dụng các phối tử hữu cơ đã cho hóa học phức chất một không gian phát triển vô tận và đầy hứa hẹn. Bởi vì các hợp chất hữu cơ phát triển theo cấp số nhân và nghệ thuật tổng hợp hữu cơ tinh vi có thể giúp tạo ra hàng loạt phối tử thỏa mãn yêu cầu đa dạng của sự tạo phức và phù hợp với việc hiện thực hóa các ý tưởng sáng tạo độc đáo của các nhà hóa học phức chất. Chẳng hạn việc sử dụng các phối tử vòng lớn đã mở ra một lĩnh vực mới là "hoá học chủ - khách" (host - guest chemitry, giải Nobel năm 1987) mà những kết quả nghiên cứu của nó không những mở đường cho việc tìm kiếm những xúc tác chọn lọc theo kích cỡ, mà còn tạo mẫu cho những nghiên cứu sâu hơn về các quá trình hoá sinh diễn ra trong cơ thể các sinh vật. Các phức chất chùm từ bình thường (cluster) đến khổng lồ (giant cluster) đang được tổng hợp, nghiên cứu và đưa vào sử dụng.

2. Nghiên cứu phức chất sử dụng trong các hệ xúc tác dị thể và đồng thể nhằm phát triển công nghiệp hóa chất phục vụ đời sống và bảo vệ môi trường

Có thể khẳng định rằng những tiến bộ vượt bậc của công nghiệp hóa chất hữu cơ đạt được trong nửa cuối của thế kỉ XX chính là nhờ áp dụng các chu trình sản xuất có sự tham gia của các phức chất. Có thể kể ra một số ví dụ điển hình như sau: Xúc tác Ziegler-Natta ($TiCl_4 + Et_3Al$) đã làm một cuộc cách mạng trong công nghiệp sản xuất polime trùng hợp do hạ thấp được nhiệt độ và áp suất mà lại tạo ra được những polime có cấu trúc điều hòa lập thể với tính năng vượt trội so với các polime không điều hòa lập thể; Chu trình Wacker với xúc tác $PdCl_2$ - $CuCl_2$ cho phép tổng hợp axetandehit nhờ oxi hóa etilen bằng oxi không khí; Nhờ sử dụng xúc tác $[RhI_2(CO)_2]^-$, người ta đã biến một phản ứng tưởng chừng như vô lí ($CH_3OH + CO \rightarrow CH_3COOH$) trở thành cơ sở cho công nghệ sản xuất hơn 70% lượng axit axetic trên toàn thế giới; Sự hiđrosilyl hóa anken nhờ xúc tác H_2PtCl_6 đóng vai trò quan trọng trong công nghiệp silicon; Các phức chất cacbonyl như $CoH(CO)_4$, $RhH(CO)(PPh_3)_3$ trong phản ứng hiđrofomyl hóa đã tạo ra các anđehit và ancol từ olephin... Có thể nói rằng xúc tác phức chất đã làm thay đổi công nghiệp tổng hợp hữu cơ truyền thống vốn dựa trên axetilen (tổng hợp từ metan) thành công nghiệp tổng hợp hữu cơ hiện đại dựa trên etilen và các olephin giá rẻ, sản phẩm đi kèm của quá trình crackinh sản xuất xăng dầu. Rất nhiều phức chất khác đã và đang được ứng

ứng dụng hoặc đang được thử nghiệm làm xúc tác để tổng hợp các hợp chất hữu cơ khó tổng hợp hoặc không thể tổng hợp được bằng các phản ứng thông thường, chẳng hạn như xúc tác cho phản ứng tổng hợp chọn lọc lập thể trong công nghiệp hoá dược.

Bảo vệ môi trường để đảm bảo sự phát triển bền vững ngày nay đã trở thành một yêu cầu vô cùng cấp bách đối với nhân loại. Người ta cần đến những phức chất xúc tác cho các quá trình "hóa học xanh" sao cho có được các quá trình sản xuất không gây độc hại cho môi trường. Những hạt nano phức chất chùm kim loại đang được nghiên cứu sử dụng trong việc chuyển hóa khí thải độc hại và trong các quá trình tạo lập các vật liệu vô cơ mới với những tính năng ưu việt so với các vật liệu truyền thống.

3 Nghiên cứu các hệ phức chất thiên nhiên hoặc tổng hợp theo mô hình các phức chất thiên nhiên

Rất nhiều thành tựu trong lĩnh vực hóa sinh vô cơ và trong y dược gắn liền với việc nghiên cứu phức chất trong các hệ sinh học. Những quá trình quan trọng nhất của sự sống như sự quang hợp, sự vận chuyển oxi và CO_2 trong cơ thể, sự xúc tác enzim đều đã dần được sáng tỏ nhờ xác định được cấu trúc và vai trò của các phức chất đại phân tử (supamolecular). Ví dụ các protein chứa Fe như hemoglobin, myoglobin, transferin, peoxydase; các enzim chứa Fe và Mo như nitrogenase, nitrate reductase, chứa Zn như cacbonic anhydrase, cacboxypeptidase; chứa đồng như supeoxidase, chứa Ni như uredase; phức chất chứa Co như vitamin B12, chứa Mg như clorophin trong diệp lục tố,...

Các phối tử vòng lớn với cấu trúc phức tạp bắt chước thiên nhiên đã được tổng hợp và đưa vào cầu phối trí với các kim loại khác nhau nhằm nghiên cứu hoạt tính sinh học, hoạt tính xúc tác của chúng. Cơ chế tác dụng của nhiều loại thuốc cũng được nghiên cứu ở mức độ sinh học phân tử. Chẳng hạn tác dụng kìm hãm tế bào ung thư của cisplatin được làm sáng tỏ khi nghiên cứu phản ứng thay thế 2 phối tử clo của nó bằng các bazơ nucleotit, tác dụng kháng sinh của nonactin, erythromyxin được cho là có liên quan tới sự tạo phức "bọc" với ion kim loại (kháng sinh mang ion).

4. Sử dụng sâu rộng các phương pháp vật lí hiện đại trong nghiên cứu phức chất

Ở nửa đầu thế kỉ XX, các phương pháp phổ tử ngoại - khả kiến, phổ hồng ngoại, phổ Raman, nhiễu xạ tia X, phương pháp từ đã phát huy tác dụng trong nghiên cứu cấu trúc và bản chất liên kết trong phức chất. Từ nửa cuối thế kỉ XX đến nay cùng với các phương pháp kể trên, phương pháp cộng hưởng từ hạt nhân, cộng hưởng thuận từ electron, phương pháp cộng hưởng hạt nhân tứ cực, phương pháp phổ hấp thụ tia γ (phổ Mossbauer), phương pháp phổ ion hóa phân tử (phổ khối lượng, phổ cộng hưởng ion xiclotron, phổ quang electron...) đã trở nên quen thuộc và không thể thiếu được trong nghiên cứu phức chất.

Trong số đó, đặc biệt quan trọng phải kể đến phương pháp cộng hưởng từ hạt nhân và phương pháp nhiễu xạ tia X. Phương pháp cộng hưởng từ hạt nhân, không chỉ đối với các hạt nhân với spin = 1/2 (như ^{1}H, ^{13}C, ^{19}F, ^{15}N, ^{31}P, ^{195}Pt, ^{119}Sn...) mà cả với các hạt nhân tứ cực $I \geq 1$ (như ^{27}Al, ^{197}Au, ^{10}B, ^{135}Ba, Br, ^{43}Ca, Cl, ^{59}Co, ^{63}Cu, Ga, ^{201}Hg, ^{127}I, ^{115}In, ^{25}Mg, ^{14}N, ^{55}Mn, ^{23}Na, Nb, ^{185}Re...), với hàng trăm kĩ thuật hai chiều, ba chiều khác nhau đã cho phép nhanh chóng xác định cấu trúc của những phức chất cực kì phức tạp.

Phương pháp nhiễu xạ tia X, được sự hỗ trợ đắc lực của các phần mềm hiện đại do tiến bộ vượt bậc của tin học mang lại, đã ngày càng phát huy khả năng xác định cấu trúc không gian chi tiết đến độ dài và độ lớn của từng khoảng cách, từng góc không chỉ trong phân tử phức chất mà còn trong mạng tinh thể của chúng.

Các kết qủa thu được từ các phương pháp trên đã giúp giải quyết nhiều vấn đề hóc búa như bản chất liên kết σ,π-cho/π-nhận, bản chất liên kết kim loại-kim loại trong phức chùm đa nhân và các hạt nano, sự quay và sự chuyển đổi vị trí phối trí của các phối tử, cơ chế của các quá trình xúc tác đồng thể, dị thể và xúc tác sinh học...

Có thể nói rằng hiện nay hóa học phức chất đang phát triển rực rỡ và là nơi hội tụ được những thành tựu của hóa học hữu cơ, hóa sinh, hóa địa, hóa môi trường, hóa dược, hoá học xanh và hoá học nano. Bởi vì chính phân tử phức chất mang trong nó sự vận động của các yếu tố trong các lĩnh vực đã kể ra.

1.1.2. Một số khái niệm cơ bản theo IUPAC [1a, 1b]

Cầu phối trí (Coordination entity) được cấu tạo từ một **nguyên tử trung tâm** (thường là nguyên tử kim loại) liên kết bao quanh với các nguyên tử hoặc các nhóm nguyên tử gọi là **phối tử**. *Phối tử* là bất kì tiểu phân nào (nguyên tử, phân tử hoặc ion) cho cặp electron để hình thành liên kết với nguyên tử trung tâm. Nguyên tử trực tiếp cho cặp electron đó được gọi là **nguyên tử cho**. Cầu phối trí có thể mang điện tích dương, âm, hoặc trung hòa, ví dụ như $[Co(NH_3)_6]^{3+}$, $[PtCl_4]^{2-}$, $[Ni(CO)_4]$. Các hợp chất có chứa cầu phối trí như $[Co(NH_3)_6]Cl_3$, $K_2[PtCl_4]$, $Ni(CO)_4$ gọi là các **hợp chất phối trí** hay vẫn thường gọi là **phức chất**. Thực ra, khái niệm *phức chất* rộng hơn khái niệm hợp chất phối trí vì nó còn bao gồm cả các phức chất phân tử chẳng hạn như quinhiđron (*p*-HOC_6H_4OH.*p*-$O{=}C_6H_4{=}O$), như $C_6H_6.X_2$ (X = Br, I)... Ở các phức chất phân tử người ta không phân biệt được đâu là nguyên tử trung tâm, đâu là phối tử.

Ở mức độ gần đúng, có thể coi *mỗi* liên kết giữa nguyên tử trung tâm và phối tử là *một liên kết σ hai electron*. Số liên kết σ quy định như vậy được gọi là **số phối trí** của nguyên tử trung tâm. Như vậy, số phối trí không phải lúc nào cũng bằng số nguyên tử cho bao quanh nguyên tử trung tâm. Chẳng hạn ở $K[PtCl_3(C_2H_4)]$, hai nguyên tử C tạo với Pt một liên kết *σ hai electron* nên chúng chỉ chiếm 1 số phối trí của Pt.

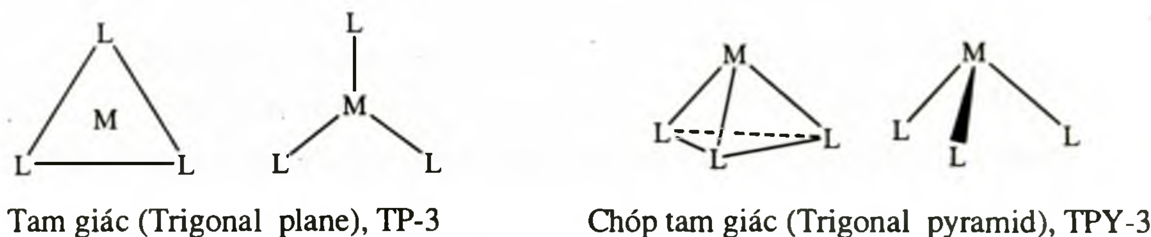
Nguyên tử trung tâm (kí hiệu là M) chiếm vị trí trung tâm trong cầu phối trí. Các phối tử (kí hiệu là L) đính với nguyên tử trung tâm xác định ra **hình phối trí** (coordination polyhedron). Các hình phối trí thông thường là: đường thẳng, tam giác, tứ giác, tứ diện và bát diện, chúng được mô tả ở các hình 1.1 – 1.6. Ở các hình phối trí, các đoạn nối các phối tử với nhau là để biểu thị rõ các cạnh của hình phối trí chứ không phải là liên kết giữa chúng. Liên kết giữa nguyên tử trung tâm với các phối tử được biểu diễn bởi *công thức phối cảnh* bên cạnh hình phối trí. Số phối trí được đặt sau dấu gạch nối với kí hiệu của hình phối trí ở các hình 1.1 - 1.6.

Ở công thức phối cảnh, các đường nét đậm chỉ các liên kết hướng về phía trước mặt trang giấy, các đường nét đứt chỉ các liên kết hướng về phía sau trang giấy, các đường nét liền không đậm chỉ các liên kết nằm trong mặt trang giấy.



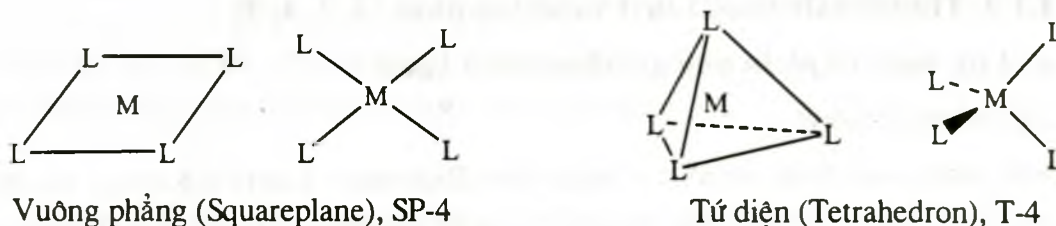
Thẳng (Linear), L-2 Góc (Angular), A-2

Hình 1.1. Các hình phối trí ứng với số phối trí 2.



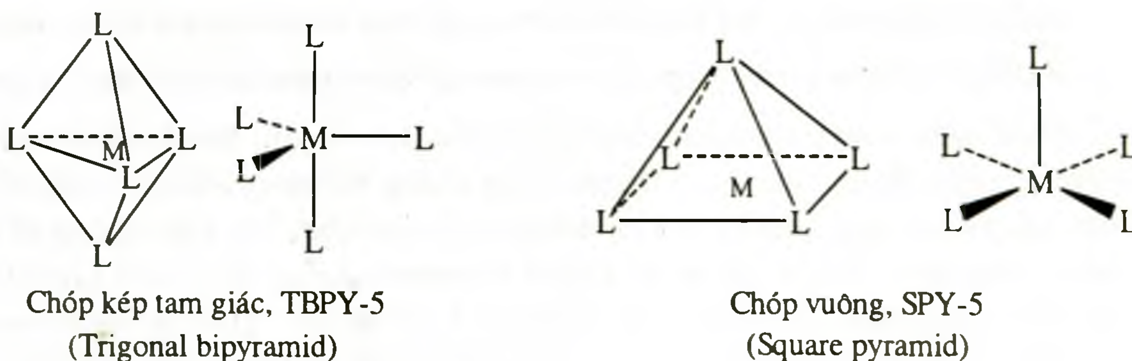
Tam giác (Trigonal plane), TP-3 Chóp tam giác (Trigonal pyramid), TPY-3

Hình 1.2. Hình phối trí và công thức phối cảnh ứng với số phối trí 3.



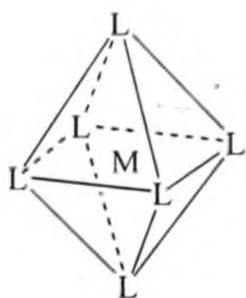
Vuông phẳng (Squareplane), SP-4 Tứ diện (Tetrahedron), T-4

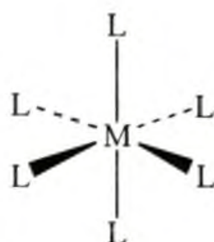
Hình 1.3. Hình phối trí và công thức phối cảnh ứng với số phối trí 4.



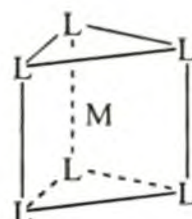
Chóp kép tam giác, TBPY-5 (Trigonal bipyramid) Chóp vuông, SPY-5 (Square pyramid)

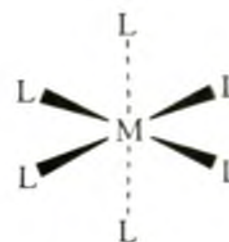
Hình 1.4. Hình phối trí và công thức phối cảnh ứng với số phối trí 5.





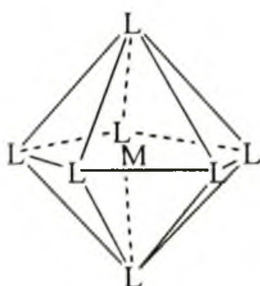
Bát diện (octahedron), OC-6

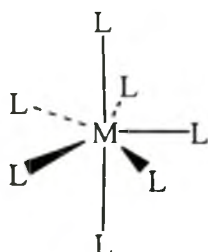




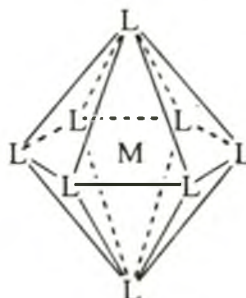
Lăng trụ tam giác (trigonal prism), TPR-6

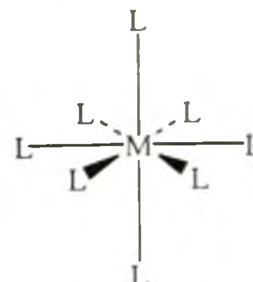
Hình 1.5. Hình phối trí và công thức phối cảnh ứng với số phối trí 6.





Chóp kép ngũ giác, PBPY-7
(Pentagonal bipyramid)





Chóp kép lục giác, HBPY-8
(Hexagonal bipyramid)

Hình 1.6. Hình phối trí và công thức phối cảnh ứng với số phối trí 7 và 8.

Các số phối trí cao hơn 6 thường còn có các hình phối trí phức tạp hơn nữa.

1.1.3. Thuyết axit-bazơ Liuyt và sự tạo phức [2, 3, 4, 8]

a) Axit, bazơ và phản ứng axit-bazơ theo Liuyt

Axit và bazơ Liuyt

Nếu như quan điểm về axit – bazơ theo Bronstet – Lauri tập trung vào proton thì quan niệm Liuyt lại nêu bật vai trò của cặp electron. Thuyết Liuyt định nghĩa axit, bazơ như sau:

Bazơ là tiểu phân có thể cho cặp electron để hình thành liên kết cho – nhận.

Axit là tiểu phân có thể nhận cặp electron để hình thành liên kết cho – nhận.

Định nghĩa Liuyt, cũng như định nghĩa Bronstet – Lauri, đều đòi hỏi bazơ phải có cặp electron để cho đi, vì thế thuyết Liuyt không mở rộng khái niệm bazơ. Tuy nhiên, nó mở rất rộng khái niệm axit. Nhiều tiểu phân như CO_2, Cu^+, không hề chứa H trong công thức (do đó không thể là axit Bronstet – Lauri) lại là axit Liuyt bởi vì trong phản ứng chúng có thể nhận cặp electron. Liuyt đã nói: "Hạn chế nhóm axit chỉ là các hợp chất có chứa hiđro đã cản trở sự hiểu biết hệ thống của hoá học cũng nghiêm trọng như việc coi chất oxi hoá là những chất chứa oxi vậy". Hơn thế, chính

proton cũng hoạt động như một axit theo định nghĩa Liuyt, bởi vì nó nhận cặp electron từ bazơ:



$$B: + H^+ \rightleftharpoons B-H^+$$

Như thế, tất cả các axit Bronstet – Lauri đều cho ra axit Liuyt, H^+.

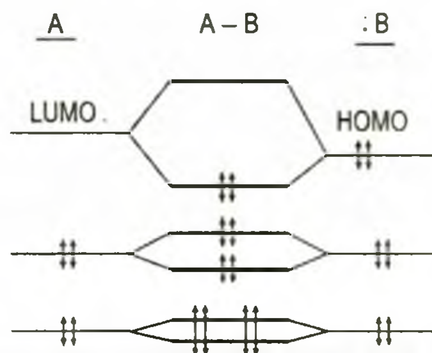
Phản ứng axit – bazơ theo Liuyt

Sản phẩm của bất kì phản ứng axit – bazơ Liuyt nào cũng được gọi là sản phẩm cộng (adduct), đôi khi còn gọi là phức chất. Trong trường hợp đơn giản, nó có chứa một liên kết cộng hoá trị mới được hình thành:



A :B ⇌ A – B (sản phẩm cộng hợp)

Hình 1.7 chỉ ra tương tác giữa các obitan để hình thành liên kết. Sở dĩ tạo ra sản phẩm cộng bền là do obitan liên kết mới có năng lượng thấp hơn được hình thành và được lấp đầy bởi các cặp electron từ HOMO của bazơ nên đã hạ thấp năng lượng của hệ.



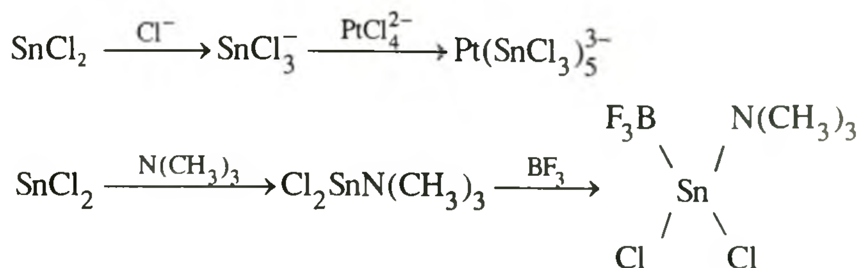
Hình 1.7. Sự hình thành MO định vị từ LUMO (obitan không bị chiếm thấp nhất) của axit Liuyt và HOMO (obitan bị chiếm cao nhất) của bazơ Liuyt.

Một số thí dụ về axit và bazơ Liuyt cùng với sản phẩm cộng hợp của chúng được đưa ra ở bảng 1.1.

Bảng 1.1. Một vài axit, bazơ Liuyt và sản phẩm cộng hợp của chúng

Axit Liuyt	Bazơ Liuyt				
	H^-	OH^-	NH_3	Cl^-	C_6H_6
H^+	H_2	H_2O	NH_4^+	HCl	$[C_6H_7^+]$
$B(CH_3)_3$	$B(CH_3)_3H^-$	$B(CH_3)_3OH^-$	$B(CH_3)_3NH_3$	....	$B(CH_3)_3.C_6H_6$
SO_3	HSO_3^-	HSO_4^-	NH_3SO_3	SO_3Cl^-	...
Ag^+	...	[Ag(OH)]	$[Ag(NH_3)_2]^+$	$[AgCl_2]^-$	$AgC_6H_6^+$
I_2	...	I_2OH^-	I_2NH_3	I_2Cl^-	$I_2C_6H_6$

Có những phân tử hoạt động vừa như một axit lại vừa như một bazơ Liuyt vì những phân tử đó vừa có nguyên tử có khả năng nhận cặp electron vừa có nguyên tử có khả năng cho cặp electron. Thí dụ, $SnCl_2$ thể hiện lần lượt như một axit, rồi như một bazơ trong các phản ứng sau:



Như vậy thuyết Liuyt đã mở rộng một cách cơ bản khái niệm phản ứng axit – bazơ: Phản ứng axit – bazơ theo Areniuyt là sự hình thành H_2O từ H^+ và OH^-, theo Bronstet – Lauri là sự chuyển proton từ axit mạnh hơn đến bazơ mạnh hơn để hình thành bazơ yếu hơn và axit yếu hơn. Đến Liuyt, phản ứng axit – bazơ trở thành sự cho và nhận cặp electron để hình thành liên kết cộng hoá trị theo cơ chế cho – nhận. Đó chính là sự tạo phức.

Vì axit là chất nhận electron nên còn được gọi là *chất electrophin* (electrophile có nghĩa là "ưa, thích electron", còn bazơ là chất cho electron hoặc chất *nucleophin* (nucleophile có nghĩa là ưa, thích hạt nhân).

Ngoài phản ứng cộng (còn gọi là sự tạo phức) như trên còn có những phản ứng axit - bazơ kiểu Liuyt mà trong đó xảy ra sự chuyển một axit từ một bazơ này đến một bazơ khác hoặc ngược lại, chuyển một bazơ từ axit này đến một axit khác, hoặc cả hai xảy ra đồng thời. Những phản ứng cơ bản đó được phân loại như sau.

Phản ứng thế:

- Phản ứng thế một bazơ Liuyt này bằng một bazơ Liuyt khác:



Thí dụ:



$$(C_2H_5)_2O\text{–}BF_3 \; + :NC_5H_5 \longrightarrow (C_2H_5)_2O \; + \; F_3B\text{–}NC_5H_5$$

Phản ứng thế một axit Liuyt này bằng một axit Liuyt khác:



Thí dụ:



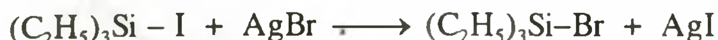
$$BF_3 + C_5H_5N - SnCl_2 \longrightarrow C_5H_5N - BF_3 + SnCl_2$$

- Phản ứng trao đổi còn được gọi là phản ứng "thế kép" vì ở đó sự thế bazơ B bằng B' gắn liền với sự tách B bằng axit A' và tách B' bằng axit A:



$$A - B + A' - B' \longrightarrow A - B' + A' - B$$

Thí dụ:



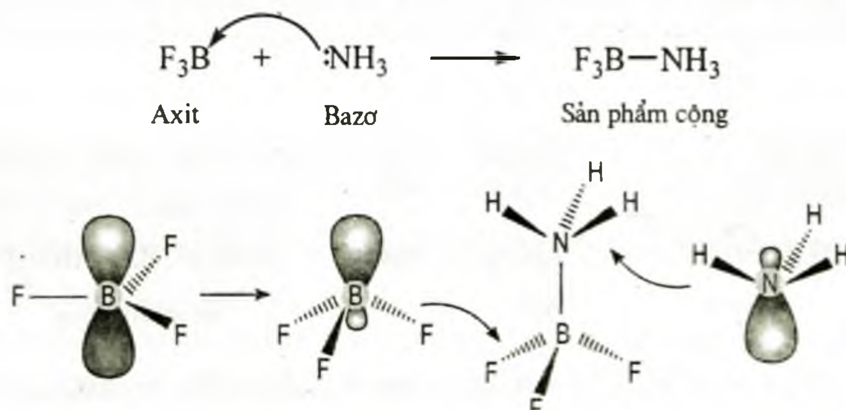
$$(C_2H_5)_3Si - I + AgBr \longrightarrow (C_2H_5)_3Si{-}Br + AgI$$

b. Một số loại axit Liuyt thường gặp

Như chúng ta đã thấy, điểm then chốt của *bazơ Liuyt là một cặp electron tự do để cho*. Điểm then chốt của *axit Liuyt là một obitan trống* (hoặc khả năng sắp xếp lại các liên kết để có một obitan trống) để nhận cặp electron mà hình thành ra liên kết mới. Như thế có rất nhiều phân tử trung hoà và ion tích điện dương (cation) thoả mãn đòi hỏi về axit như sẽ thấy dưới đây:

Axit Liuyt chứa nguyên tử thiếu hụt electron

Có những phân tử axit Liuyt chứa nguyên tử trung tâm chưa đủ 8 electron (bát tử) nên gọi là thiếu hụt electron. Điển hình là các hợp chất cộng hoá trị của các nguyên tố nhóm IIIA như các halogenua của B, Al, Ga, In, và Tl. Sau đó là các halogenua của Si, Ge, Sn, Pb, P, As, Sb, Bi ở trạng thái oxi hoá thấp như $SnCl_2$, $AsCl_3$, $BiCl_3$ ... Những hợp chất này phản ứng rất mạnh để hoàn chỉnh bát tử. Thí dụ, bo triflorua nhận cặp electron của amoniac để hình thành liên kết cộng hoá trị trong phản ứng axit – bazơ Liuyt ở pha khí.



Hình 1.8. Tương tác giữa LUMO của BF_3 với HOMO của NH_3.

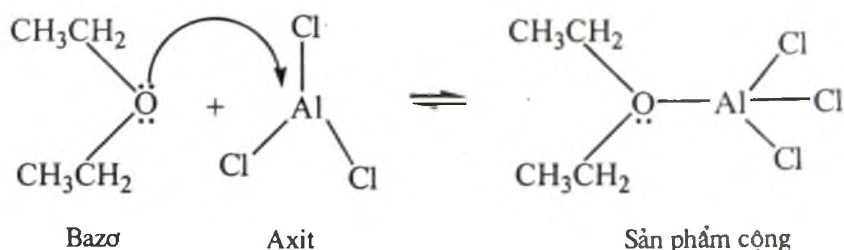
Hình 1.8 chỉ ra sự tạo thành liên kết từ LUMO của BF_3 và HOMO của NH_3. Bởi vì LUMO của BF_3 có dạng obitan π khó phản ứng nên phải chuyển thành dạng lai hoá sp^3 để dễ xen phủ với HOMO sp^3 của NH_3. Kết quả là tạo liên kết σ giữa B và N.

Khác với bo halogenua, nhôm halogenua là đime ở thể khí. Sở dĩ như vậy là vì obitan p ở Al ít có xu hướng tạo liên kết π hơn ở B nên dễ tạo ra sản phẩm cộng với Cl liên kết với nguyên tử Al bên cạnh. Kết quả là tạo thành đime Al_2Cl_6 (hình 1.9).

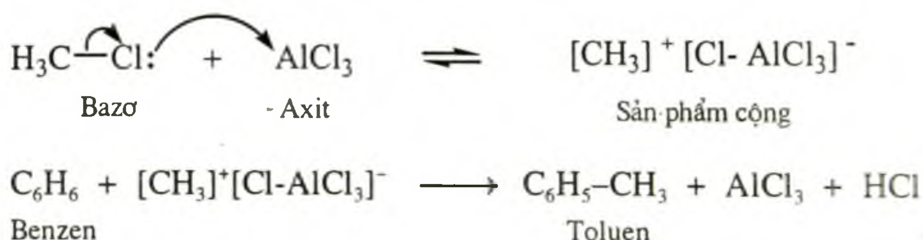


Hình 1.9. Sự hình thành Al_2Cl_6.

Tính tan bất thường trong một số trường hợp đã được giải thích bởi sự tạo thành sản phẩm cộng do tương tác axit-bazơ Liuyt. Chẳng hạn, nhôm clorua hoà tan tốt trong đietyl ete, một dung môi hầu như không phân cực, là do nguyên tử O của ete đã cho Al cặp electron để hình thành liên kết cộng hoá trị Al-O bền hơn so với liên kết cầu Al-Cl-Al:

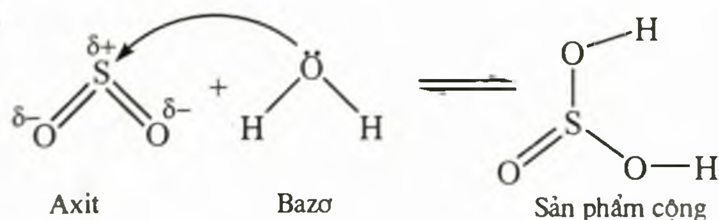


Đặc tính axit đó của halogenua bo và nhôm được ứng dụng rất nhiều trong tổng hợp hữu cơ. Chẳng hạn các ankyl benzen có thể được điều chế từ benzen và ankyl clorua (R – Cl) khi có mặt $AlCl_3$. Ở đó $AlCl_3$ (axit Liuyt) đã lấy Cl^- (bazơ Liuyt) từ CH_3Cl tạo ra sản phẩm cộng có chứa cation CH_3^+ hoạt động mạnh và tấn công vào nhân benzen:

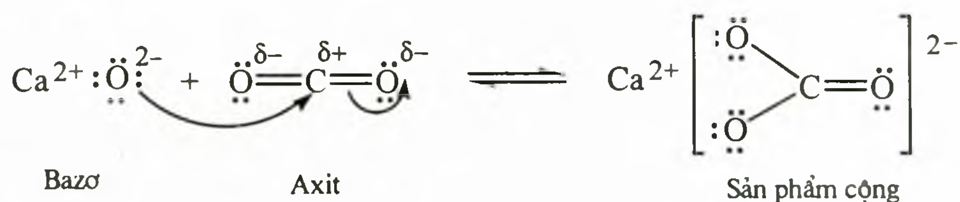


Axit Liuyt chứa liên kết bội phân cực

Các phân tử có chứa liên kết đôi phân cực cũng có thể hoạt động như axit. Khi cặp electron ở bazơ Liuyt lại gần đầu dương của liên kết đôi phân cực, liên kết π bị đứt ra và tạo thành liên kết mới ở sản phẩm cộng. Thí dụ, phản ứng khi hoà tan SO_2 vào nước. Hai nguyên tử oxi âm điện hút electron từ S làm cho nó trở thành tích điện dương. Nguyên tử oxi của nước nhường cặp electron tự do cho S làm đứt một liên kết π và hình thành liên kết S–O, còn proton thì chuyển từ nước tới nguyên tử O đó. Kết quả tạo ra sản phẩm cộng là axit sunfurơ:

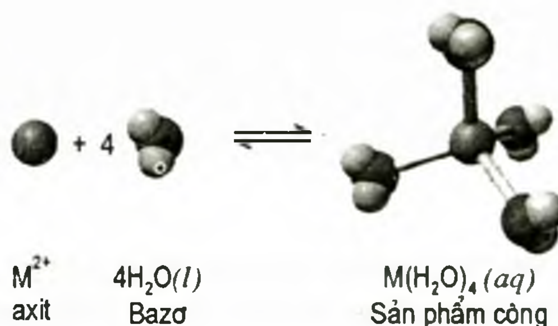


Trong sự hình thành cacbonat từ kim loại oxit và cacbon đioxit, phản ứng tương tự như trên cũng xảy ra trong hệ dị thể. Chính ion O^{2-} nhường cặp electron cho C mang một phần điện tích dương ở CO_2 làm đứt liên kết π và tạo thành sản phẩm cộng là CO_3^{2-}.



Axit Liuyt là ion kim loại

Như đã thấy ion kim loại hiđrat hoá hoạt động như là những axit Bronstet - Lauri. Theo thuyết Liuyt, quá trình hiđrat hoá tự nó là một phản ứng axit - bazơ, do đó mọi ion kim loại hoạt động như một axit Liuyt khi hoà tan trong nước. Cation hiđrat hoá chính là sản phẩm cộng khi mà cặp electron ở nguyên tử O của nước tạo thành liên kết cộng hoá trị với cation kim loại. Hình 1.10 minh hoạ sự tạo thành ion hiđrat hoá $[M(H_2O)_4]^{2+}$ theo phản ứng sau:



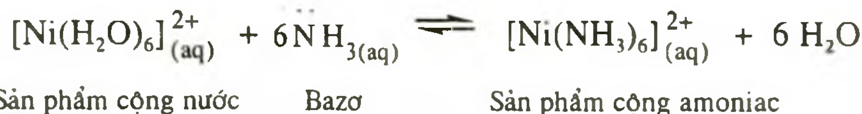
Hình 1.10. Mô hình sự tạo thành ion $M(H_2O)_4^{2+}$.



$$M^{2+} + 4H_2\ddot{O}_{(l)} \rightleftharpoons [M(H_2O)_4]^{2+}_{(aq)}$$

Axit Bazơ Sản phẩm cộng

Amoniac là một bazơ Liuyt mạnh hơn so với nước, vì vậy nó đẩy nước ra khỏi ion hiđrat hóa:

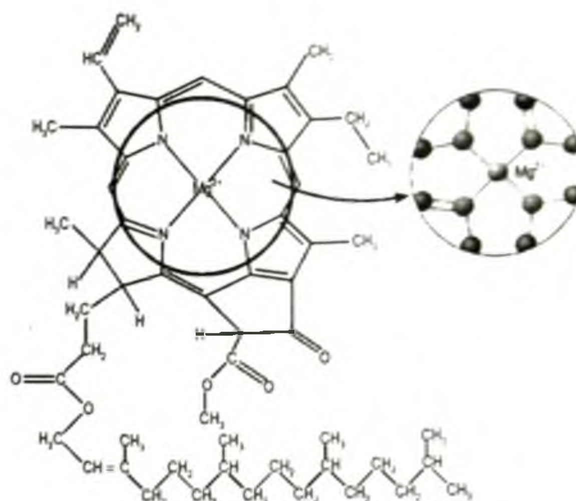


$$[Ni(H_2O)_6]^{2+}_{(aq)} + 6\ddot{N}H_{3(aq)} \rightleftharpoons [Ni(NH_3)_6]^{2+}_{(aq)} + 6\,H_2O$$

Sản phẩm cộng nước Bazơ Sản phẩm cộng amoniac

Rất nhiều phân tử sinh học quan trọng là những axit Liuyt chứa nguyên tử trung tâm là ion kim loại. Cũng rất thường gặp các nguyên tử O, N của các phân tử

hữu cơ với những đôi electron tự do, đóng vai trò là bazơ Liuyt. Clorophin là sản phẩm cộng kiểu Liuyt của ion trung tâm Mg^{2+} và 4 nguyên tử N thuộc hợp chất chứa 4 vòng pirol (hình 1.11). Vitamin B_{12} chứa ion trung tâm Co^{3+} có cấu trúc tương tự như *hem* (một phần của hemoglobin, với ion trung tâm là Fe^{2+}). Một vài ion kim loại khác như Zn^{2+}, Mo^{2+} và Cu^{2+} được liên kết ở nhóm hoạt động của các enzim và tham gia vào các hoạt động xúc tác chính bởi tính axit Liuyt của chúng.



Hình 1.11. Trong phân tử clorophin, ion Mg^{2+} đóng vai trò axit Liuyt.

c. Lực axit – bazơ Liuyt

Một trong những khó khăn khi hệ thống hoá lực bazơ Liuyt là khuynh hướng biến đổi khác nhau của K, ΔG^o hoặc ΔH^o khi dùng các axit khác nhau. Thí dụ, khả năng tạo phức của ion halogenua với Al^{3+} tăng theo trật tự $I^- < Br^- < Cl^- < F^-$, nhưng đối với Hg^{2+} thì ngược lại, $I^- > Br^- > Cl^- > F^-$. Thứ tự ngược nhau cũng thấy ở nhiệt của phản ứng giữa các axit I_2 và C_6H_5OH với các bazơ $(C_2H_5)_2O$ và $(C_2H_5)_2S$. Nhiệt phản ứng giữa I_2 với $(C_2H_5)_2S$ lớn hơn với $(C_2H_5)_2O$, trong khi đó, nhiệt của phản ứng giữa C_6H_5OH với $(C_2H_5)_2S$ lại nhỏ hơn với $(C_2H_5)_2O$. Để giải thích hiện tượng đó cũng như vô số hiện tượng tương tự khác, năm 1963, Pearson đã đề nghị **quy tắc axit, bazơ cứng và mềm** (viết tắt là quy tắc ABCM). Trước hết ta hãy tìm hiểu khái niệm *axit, bazơ cứng và mềm*.

Axit, bazơ cứng và mềm

Từ lâu người ta đã biết căn cứ vào ái lực đối với các phối tử khác nhau, để chia các ion kim loại ra thành hai nhóm a và b.

Nhóm a gồm chủ yếu:

– Các ion kim loại kiềm và kim loại kiềm thổ như: Na^+, K^+, Ca^{2+} ...

– Các ion kim loại nhẹ có điện tích cao nhất như: Ti^{4+}, Fe^{3+}, Co^{3+}, Al^{3+}

Nhóm b chủ yếu có:

– Các ion kim loại nặng nhất, thí dụ: Hg_2^{2+}, Hg^{2+}, Pt^{2+}, Pt^{4+}, Ag^+, Cu^+

– Các ion kim loại có điện tích thấp, thí dụ các ion có điện tích không về mặt hình thức trong cacbonil kim loại, như: V^0 trong $V(CO)_6$; Cr^0 trong $Cr(CO)_6$; Fe^0 trong $Fe(CO)_5$, Ni^0 trong $Ni(CO)_4$.

Khi nghiên cứu sự tạo phức đối với các phối tử chứa nguyên tử của các nguyên tố từ nhóm V đến nhóm VII, chẳng hạn như dãy đẳng electron R_3N, R_3P, R_3As, R_3Sb (nhóm VA), hoặc dãy ion F^-, Cl^-, Br^- và I^- (nhóm VII) người ta nhận thấy: đối với các kim loại nhóm a, độ bền của các phức chất giảm dần khi chuyển từ phối tử chứa nguyên tố nhẹ đến các nguyên tố nặng hơn trong nhóm. Nghĩa là các kim loại nhóm a tạo được các phức chất bền nhất với các phối tử nhẹ. Đối với các kim loại nhóm b có khuynh hướng hoàn toàn ngược lại. Có thể khái quát các khuynh hướng đó như trong bảng 1.2. .

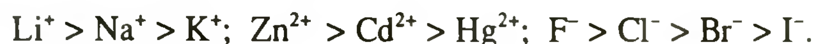
Bảng 1.2. Khuynh hướng tạo phức của các kim loại với các phối tử trong một nhóm

Độ bền của các phức chất kim loại nhóm a	Các phối tử	Độ bền của các phức chất kim loại nhóm b
Phức chất bền nhất ↑ Phức chất kém bền nhất	R_3N, R_2O, F^- R_3P, R_2S, Cl^- R_3As, R_2Se, Br^-	Phức chất kém bền nhất ↓ Phức chất bền nhất

Về sau Pearson nhận thấy, có thể áp dụng sự tương quan này sang phạm vi rất rộng về các tương tác axit – bazơ. Ông nhận xét rằng, thuộc nhóm a là các ion kim loại có bán kính nhỏ, đặc chặt và lớp electron hoá trị của chúng ít có khuynh hướng đối với sự phân cực hoá. Các ion kim loại này cũng tương tác một cách ưu thế với các phối tử có lớp electron hoá trị bị phân cực yếu. Ông gọi những kim loại và phối tử như thế là axit và bazơ cứng. Ngược lại, thuộc nhóm b là các ion kim loại có bán kính lớn hơn và lớp electron hoá trị của chúng dễ bị phân cực hoá hơn. Chúng tương tác một cách ưu thế với các phối tử có thể tích lớn, bị phân cực mạnh hơn. Pearson gọi các kim loại và phối tử loại này là axit và bazơ mềm.

Như vậy: *Axit hoặc bazơ mềm là axit hoặc bazơ mà electron hoá trị của chúng dễ bị phân cực hoá, dễ hình thành liên kết cộng hoá trị.* Dễ bị phân cực hoá đối với bazơ mềm cũng có nghĩa là dễ cho cặp electron. Ngược lại, *axit hoặc bazơ cứng là những tiểu phân giữ chặt electron hoá trị, khó bị biến dạng và tương tác giữa chúng giống như tương tác ion.*

Sự phân chia axit, bazơ thành cứng hay mềm không phải là tuyệt đối và cũng không phải là có một ranh giới rõ rệt (bảng 1.3). Nói chung tính cứng của axit, bazơ là ion đơn giản thì giảm dọc theo nhóm, thí dụ:



$$Li^+ > Na^+ > K^+;\ Zn^{2+} > Cd^{2+} > Hg^{2+};\ F^- > Cl^- > Br^- > I^-.$$

Đối với các bazơ là các tiểu phân đẳng electron (isoelectron) thì tính cứng tăng dọc theo chu kì: $NH_2^- < OH^- < F^-$.

Sự phân loại một số axit và bazơ cứng, mềm và trung gian được thể hiện ở bảng 1.3.

Bảng 1.3. Phân loại một số axit, bazơ Liuyt

	Axit	Bazơ
CỨNG	H^+, Li^+, Na^+, K^+ Be^{2+}, Mg^{2+}, Ca^{2+}, Sr^{2+}, Mn^{2+} Al^{3+}, Sc^{3+}, Ga^{3+}, In^{3+}, La^{3+} N^{3+}, Cl^{3+}, Gd^{3+}, Lu^{3+}, Cr^{3+} Co^{3+}, Fe^{3+}, As^{3+}, CH_3Sn^{3+} Si^{4+}, Ti^{4+}, Zn^{4+}, Th^{4+}, U^{4+} Pu^{4+}, Ce^{3+}, Hf^{4+}, WO^{4+}, Sn^{4+}, UO_2^{2+}, $(CH_3)_2Sn^{2+}$ VO^{2+}, MoO^{3+}, $Be(CH_3)_2$, BF_3, $B(OR)_3$, $Al(CH_3)_3$, $AlCl_3$ AlH_3, RPO_2^+, $ROPO_2^+$ RSO_2^+, $ROSO_2^+$, SO_3 I^{7+}, I^{5+}, Cl^{7+}, Cr^{6+}, RCO^+, CO_2, NC^+ HX	H_2O, OH^-, F^- $CH_3CO_2^-$, PO_4^{3-}, SO_4^{2-} Cl^-, CO_3^{2-}, ClO_4^-, NO_3^- ROH, RO^-, R_2O NH_3, RNH_2, N_2H_4
TRUNG GIAN	Fe^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+} Cu^{2+}, Zn^{2+}, Pb^{2+} Sn^{2+}, Sb^{3+}, Bi^{3+}, Rh^{3+} Ir^{2+}, $B(CH_3)_3$, SO_2 NO^+, Ru^{2+}, Os^{2+} R_3C^+, $C_6H_5^+$, GaH_3	$C_6H_5NH_2$, C_5H_5N, N_3^- Br^-, NO_2^-, SO_3^{2-}, N_2
MỀM	Cu^+, Ag^+, Au^+, Tl^+, Hg^+ Pd^{2+}, Cd^{2+}, Pt^{2+}, Hg^{2+} CH_3Hg^+, $Co(CN)_5^{2-}$, Pt^{4+}, Te^{4+} Tl^{3+}, $Tl(CH_3)_3$, BH_3, $Ga(CH_3)_3$ $GaCl_3$, GaI_3, $InCl_3$ I^+, Br^+, HO^+, RO^+ I_2, Br_2, ICN	R_2S, RSH, RS^- I^-, SCN^-, $S_2O_3^{2-}$, R_3P, R_3As $(RO)_3P$ CN^-, RNC, CO C_2H_4, C_6H_6 H^-, R^-

Xuất phát điểm của việc đưa ra thuật ngữ cứng, mềm là khái niệm về độ phân cực hoá nhưng chắc chắn là các sự kiện thực nghiệm được mô tả còn có liên quan với những yếu tố khác. Người ta không hoàn toàn đồng ý về bản chất của các khái niệm đó. Nhưng rõ ràng là đối với tương tác "cứng – cứng" lực hút Culong có tác dụng quan trọng, còn đối với tương tác " mềm- mềm" thì phần đóng góp của liên kết cộng hoá trị là quan trọng hơn. Một số nhà hoá học đã thực hiện những ý định khác nhau để làm chính xác hơn và định lượng hơn các khái niệm về lực axit và lực bazơ Liuyt nhưng đều chưa thành công.

Quy tắc axit, bazơ cứng và mềm (ABCM)

Ở trên ta đã thấy, axit cứng dễ tương tác với bazơ cứng, còn axit mềm lại dễ tương tác với bazơ mềm. Từ đó, Pearson đã đưa ra một quy tắc kinh nghiệm định tính: "*Axit cứng ưa bazơ cứng, axit mềm ưa bazơ mềm*".

Với quy tắc ABCM ta có thể giải thích xu hướng trái ngược trong phản ứng của các anion halogenua với Al^{3+} và Hg^{2+} như sau: Al^{3+} là axit cứng, nó dễ dàng liên kết với bazơ cứng như F^-, còn Hg^{2+} là axit mềm, nó dễ dàng liên kết với bazơ mềm, như I^-. Tương tự, ta có thể giải thích được nhiệt phản ứng giữa I_2 và C_6H_5OH với $(C_2H_5)_2O$ và $(C_2H_5)_2S$: Iot và $(C_2H_5)_2S$ phản ứng với nhau mạnh vì chúng đều mềm; C_6H_5OH và $(C_2H_5)_2O$ phản ứng với nhau cũng mạnh vì chúng đều cứng.

Quy tắc ABCM có nhiều ứng dụng trong hoá vô cơ. Bởi vì "tính cứng" của nguyên tố thường tăng theo sự tăng trạng thái oxi hoá, tức là các nguyên tố ở trạng thái oxi hoá cao là các axit cứng, nên hợp chất bền của chúng phải là hợp chất với bazơ cứng như F^-, O^{2-}, HO^-. Chẳng hạn, Fe (VI), Ag (III) và Pt(IV) có thể điều chế được ở dạng K_2FeO_4, AgO (bạc (II) oxit là oxit của Ag(I) và Ag(III) với công thức $Ag^{+1}Ag^{+3}O_2$), và PtF_6 tương ứng. Để bền hoá nguyên tố ở trạng thái hoá trị thấp cần phối trí nó với các bazơ mềm như CO, R_3P. Chẳng hạn Co (–1), platin (0) được thấy ở $Na[Co(CO)_4]$ và $Pt[P(CH_3)_3]_4$. Trong dãy hợp chất $R_3SiI \rightarrow (R_3Si)_2S \rightarrow R_3SiBr \rightarrow R_3SiNC \rightarrow R_3SiCl \rightarrow R_3SiNSC \rightarrow R_3SiNCO \rightarrow R_3SiF$, một hợp chất này có thể chuyển hoá thành bất kì hợp chất khác ở bên phải nó bằng cách đun hồi lưu với một muối bạc thích hợp. Thế nhưng nó không thể được chuyển hoá với hiệu suất cao thành hợp chất bên trái bằng phương pháp đó. Thí dụ phản ứng sau là không thuận nghịch:



$$Et_3SiI + AgBr \longrightarrow Et_3SiBr + AgI$$

Ở phản ứng trên, Ag^+ là axit mềm nên có xu hướng liên kết với bazơ mềm (I^-), còn nguyên tử Si là axit cứng nên dễ liên kết với bazơ cứng.

Như vậy, thuyết axit – bazơ Liuyt không những có thể bao hàm tất các thuyết axit – bazơ mà còn được mở rộng rất nhiều. Các thí dụ ở trên cho thấy, chỉ trừ các phản ứng thực chất có sự cho và nhường hẳn electron (thuộc loại phản ứng oxi hoá - khử), còn lại hầu như tất cả các phản ứng khác đều là phản ứng axit-bazơ. Chính vì

quá mở rộng nên người ta khó tìm được những quy luật định tính và định lượng chi phối trong phạm vi tất cả các axit và bazơ Liuyt.

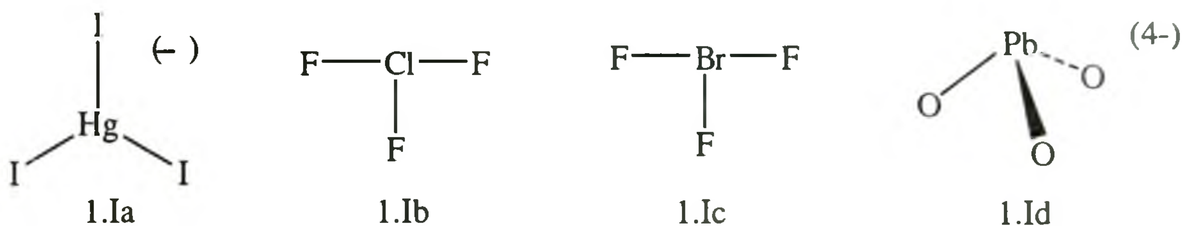
1.2. NGUYÊN TỬ TRUNG TÂM Ở PHỨC CHẤT ĐƠN NHÂN, PHỨC CHẤT ĐA NHÂN VÀ PHỨC CHẤT CHÙM [4, 7, 9]

1.2.1. Phức chất đơn nhân

Số phối trí là một đặc trưng quan trọng của nguyên tử trung tâm, nhưng nó không chỉ phụ thuộc vào ion trung tâm mà còn vào cả phối tử liên kết với nó. Sau đây sẽ xét những số phối trí thường gặp và những thí dụ minh họa cho chúng trong các phức chất đơn nhân.

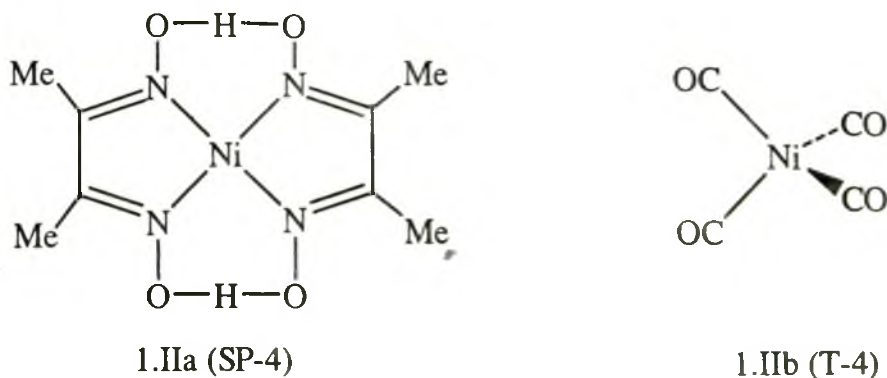
Số phối trí 2: gặp ở phức chất của Cu^+, Ag^+, Au^+ và Hg^+. Phức chất với hình phối trí thẳng hàng điển hình là $[ClCuCl]^-$, $[H_3NAgNH_3]^+$, $[NCHgCN]^-$, $[XAuX]^-$ (X = halogenua). Ngoài ra còn gặp các phức chất thẳng hàng khác như $[UO_2]^{2-}$, I_3^-, $[BrCl_2]^-$,...

Số phối trí 3: Số phối trí 3 thể hiện thành hình phối trí tam giác TPY3 gặp ở ion $[HgI_3]^-$ (1.Ia) trong hợp chất $(CH_3)_3S^+[HgI_3]^-$ hoặc trong các phức $[Cr(NR_2)_3]$, $[Fe(NR_2)_3]$ với R = Me_3Si. Số phối trí 3 với hình phối trí chữ T gặp ở ClF_3, BrF_3 (1.Ib, 1.Ic). Số phối trí 3 với hình phối trí chóp tam giác gặp ở ion $[PbO_3]^{4-}$ ở hợp chất $K_4[PO_3]$ (1.Id)



1.Ia 1.Ib 1.Ic 1.Id

Số phối trí 4 là rất phổ biến và rất quan trọng không những đối với các kim loại mà còn cả đối với các nguyên tố khác như C, Si, N, P, ... Hai hình phối trí phổ biến nhất là hình vuông và hình tứ diện. Ví dụ các phức chất của Pt(II), Pd(II) luôn ở cấu trúc vuông phẳng, phức chất của Ni^{2+} có trường hợp là vuông phẳng (SP-4, hình 1.3) có trường hợp là tứ diện (T-4, hình 1.3). Thí dụ:



1.IIa (SP-4) 1.IIb (T-4)

Số phối trí 5: Kém phổ biến hơn số phối trí 4. Cấu trúc kiểu chóp kép tam giác (TBPY-5, hình 1.4) gặp ở các phức $[MCl_5]^{3-}$ (M = Cu, Cd, Hg), $Fe(CO)_5$, $Ru(CO)_5$. Thế nhưng $[InCl_5]^{2-}$, $[TlCl_5]^{3-}$ lại có cấu trúc chóp vuông (SPY-5, hình 1.4). Đặc biệt ion $[Ni(CN)_5]^{3+}$ vừa ở cấu trúc TBPY-5 vừa ở cấu trúc SPY-5 trong cùng một mạng tinh thể.

Số phối trí 6: Là phổ biến nhất và thường có cấu trúc bát diện OC-6 (hình 1.5), tuy nhiên không phải là lúc nào cũng đều đặn, tức là độ dài liên kết M-L ở các trục có thể là khác nhau dẫn tới các bát diện lệch.

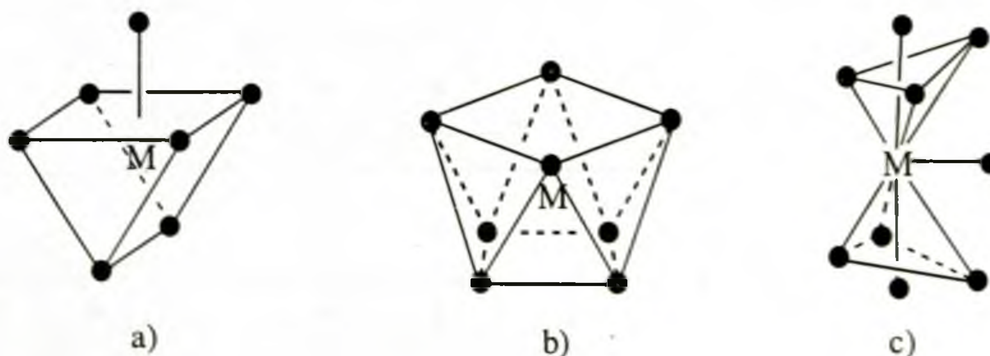
Hình phối trí bát diện OC-6 là đặc trưng đối với nhiều ion kim loại như Pt(IV), Pd(IV), Fe(III), Co(III), Cr(III), Ir(III), Al(III), ... ở các phức dạng ML_6, trong đó L_6 là 6 nguyên tử cho của 6 hoặc ít hơn của các phối tử đủ loại.

Hình phối trí lăng trụ tam giác (TPR-6, hình 1.5) rất hiếm gặp và cũng không xảy ra đối với loại phức ML_6 mà L là phối tử dung lượng một (một nguyên tử cho). Ví dụ, cho loại hình phối trí này gặp đối với phối tử vòng càng chứa S, Se như RC(S)-C(S)R, RC(Se)-C(Se)R và ở các phức MM'_3S_6 (M = Mn, Fe, Co, Ni, ...; M' = Nb, Ta)

Số phối trí cao hơn 6

Số phối trí 7, 8 và 9 thường gặp ở các nguyên tố họ lantan. Một số hợp chất của lantan trước kia xem là có số phối trí 6 là không đúng, vì khi đó chỉ mới kể đến các phối tử như acac, EDTA hoặc SO_4^{2-} mà chưa kể đến các phân tử dung môi (như H_2O) có mặt trong cầu phối trí.

Chẳng hạn, hợp chất $Y(acac)_3.H_2O$ có cấu trúc lăng trụ tam giác một mũ, trong đó Y có số phối trí 7 (hình 1.12a). Các hợp chất $Y(acac)_3.3H_2O$ và $Y(acac)_3(H_2O)_2$ đều có cấu trúc lăng trụ tứ giác xoắn như ở hình 1.12b, trong đó Y thể hiện số phối trí 8. Các phức $[Nd(H_2O)_9]^{3+}$, KLa(EDTA).$8H_2O$, $La(SO_4)_3.9H_2O$ đã được xác định là có cấu trúc lăng trụ tam giác xoắn ba mũ hình 1.12c, trong đó Nd và La thể hiện số phối trí 9.

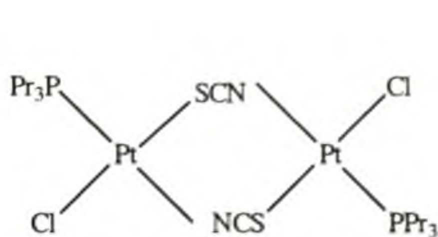


Hình 1.12. Một số hình phối trí ứng với số phối trí 7, 8, 9.

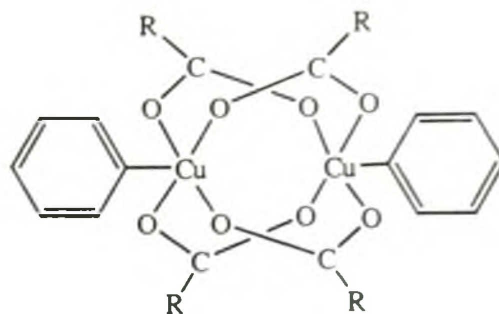
1.2.2. Phức chất đa nhân

Phức chất chứa từ 2 nguyên tử trung tâm trở lên gọi là phức chất đa nhân. Có hai loại phức chất đa nhân cơ bản. Phức đa nhân thông thường là phức chất với các phối tử cầu nối liên kết các nguyên tử kim loại trung tâm của các cầu phối trí lại với nhau. Phức chùm đa nhân là các phức chất chứa các nguyên tử kim loại liên kết trực tiếp với nhau.

Ở mục này ta xét các phức chất đa nhân thông thường. Dễ hiểu nhất là loại phức chất đa nhân với phối tử chứa hai nguyên tử cho liên kết với hai nguyên tử trung tâm khác nhau như ở 1.IIIa và 1.IIIb



1.IIIa



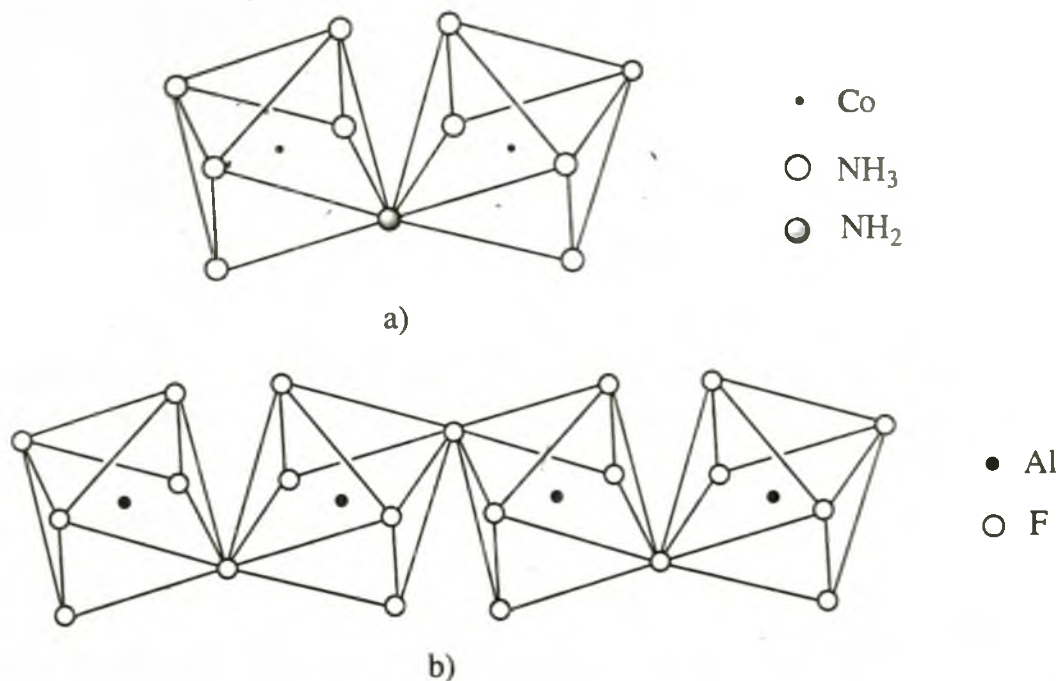
1.IIIb

Ở loại thứ hai, một nguyên tử cho của phối tử cầu nối phối trí đồng thời với hai nguyên tử trung tâm khi đó có thể tạo ra các kiểu cấu trúc chung đỉnh, chung cạnh và chung mặt như trong bảng 1.4 dưới đây.

Bảng 1.4. Cấu trúc một số phức đa nhân với phối tử cầu nối một nguyên tử cho

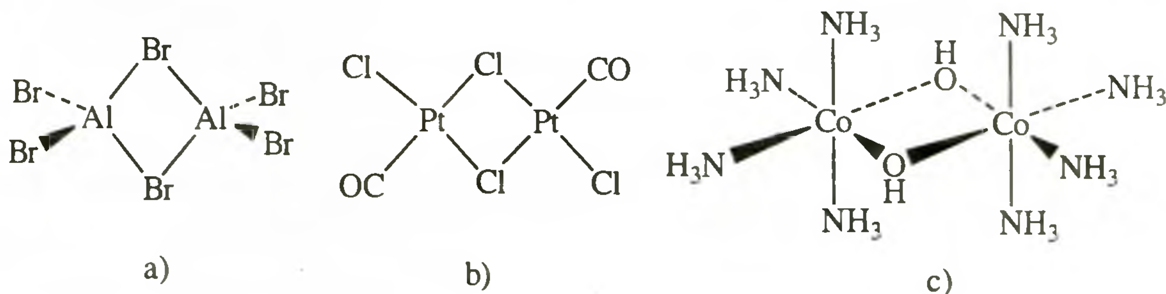
	Chung đỉnh	Chung cạnh	Chung mặt
Tứ diện			
Vuông phẳng			
Bát diện			

Loại phức chất đa nhân chung đỉnh có thể ở dạng đime như $[(NH_3)_5CoNH_2Co(NH_3)_5]^{5+}$ hoặc ở dạng polime chuỗi như $[(AlF_5)^{2-}]_n$ (hình 1.13).



Hình 1.13. a- Cấu trúc của $[(NH_3)_5CoNH_2Co(NH_3)_5]^{5+}$; b- Cấu trúc của $[(AlF_5)^{2-}]_n$.

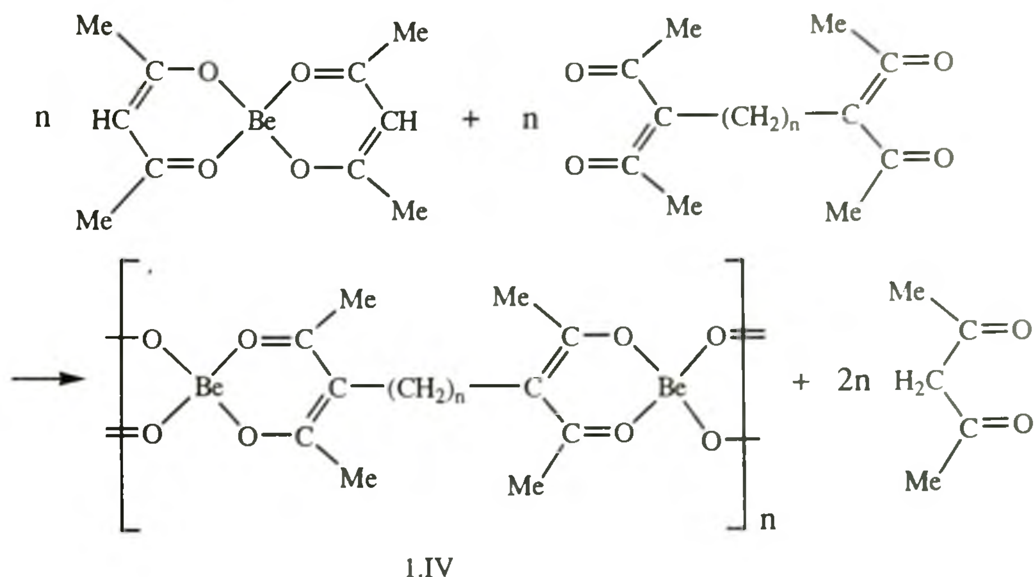
Cấu trúc chung cạnh cũng gặp ở dạng đime của các halogenua Al^{3+}, Ga^{3+}, In^{3+}, Fe^{3+}, Al^{3+} (M_2X_6) (và các hợp chất tương tự) hoặc ở các dạng thủy phân phức đơn nhân chẳng hạn $[(NH_3)_4Co(OH)_2Co(NH_3)_4]^{4+}$ và ở phức cacbonyl (hình 1.14).



Hình 1.14. a- Cấu trúc tứ diện chung cạnh, Al_2Br_6:
b- Cấu trúc vuông phẳng chung cạnh, $Pt_2Cl_4(CO)_2$;
c- Cấu trúc bát diện chung cạnh, $[(NH_3)_4Co(OH)_2Co(NH_3)_4]^{4+}$.

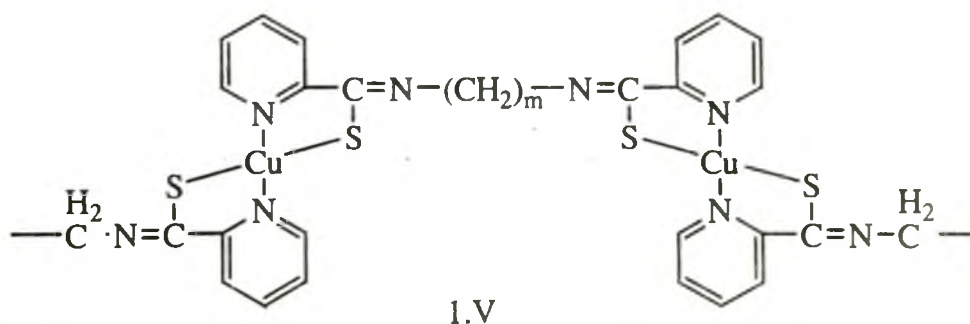
Cấu trúc chung đáy ít gặp hơn nhiều, chẳng hạn ở ion phức $[Cu_2I_5]^{3-}$, ba nguyên tử I làm thành một tam giác cầu nối giữa hai nguyên tử Cu tạo ra hai tứ diện chung đáy. Ion phức $[Sb_2I_9]^{3-}$ được cấu tạo từ hai bát diện chung nhau một mặt tạo bởi ba nguyên tử I, tâm mỗi bát diện là một nguyên tử Sb.

Loại phức đa nhân gồm nhiều mắt xích lặp lại giống nhau như polime được gọi là *phức chất polime*. Chúng được điều chế từ các phối tử mà hai đầu đều có khả năng tạo phức bền như nhau. Thí dụ như ở sơ đồ 1.IV.



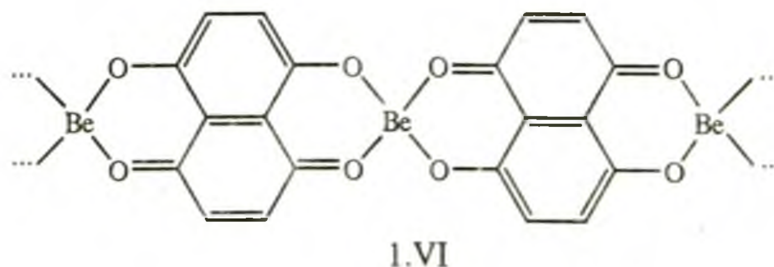
1.IV

Phức chất của Cu(II) với bis-α-thiopicolilamit với phân tử khối tới 15.000 cũng đã được điều chế (1.V).



1.V

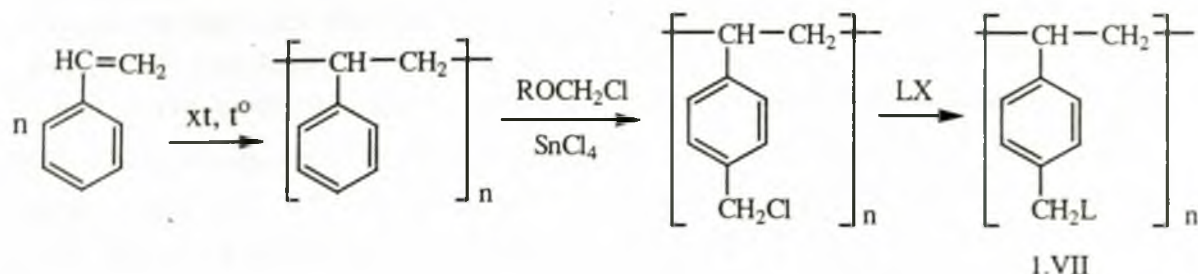
Phức màu không tan của các kim loại với hợp chất polihydroxy còn ít được nghiên cứu cũng có cấu tạo polime, ví dụ phức chất của Be(II) (1.VI).



1.VI

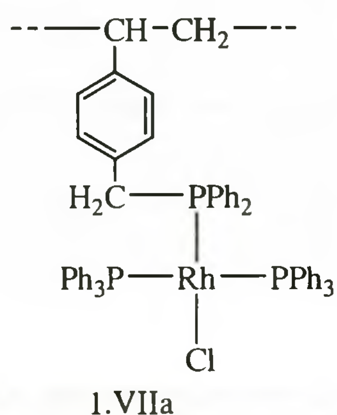
Loại phức chất có khối lượng phân tử lớn được tổng hợp từ phối tử là polime được gọi là phức *chất phối tử polime*. Để có các phức chất loại này, trước hết phải

điều chế ra các phối tử là polime mà ở mỗi mắt xích đều có một nhóm có những nguyên tử cho thích hợp với mục đích tạo phức. Thí dụ điều chế phối tử polime dẫn xuất polistiren như sau:

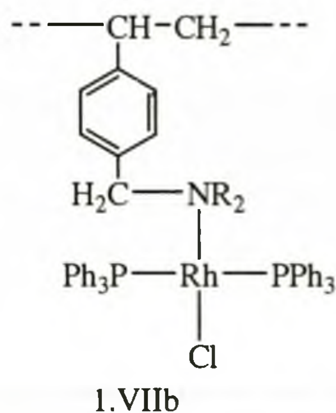


1.VII

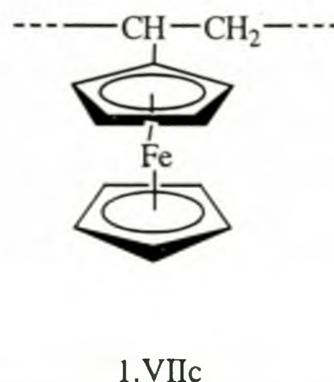
Với LX là PhLi, C_5H_5Na, R_2NH, ... Các phối tử polime loại 1.VII đã được dùng để điều chế các phức chất xúc tác của rođi trên nền polime 1.VIIa, 1.VIIb. Phức polivinylpheroxen (1.VIIc) cũng đã được điều chế



1.VIIa



1.VIIb



1.VIIc

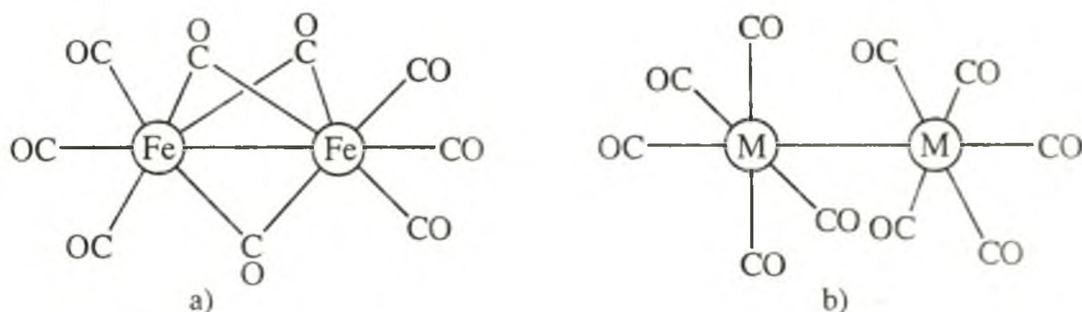
1.2.3. Phức chất chùm

Ở các phức chất đa nhân thông thường, hai nguyên tử trung tâm không liên kết trực tiếp với nhau mà qua một hoặc nhiều phối tử cầu nối (mục 1.2.2). Cấu trúc và tính chất của phức chất đa nhân loại này không khác biệt nhiều so với các phức chất đơn nhân hợp thành chúng, và cũng dễ hiểu theo quan điểm của thuyết Vecne. Vào giữa thế kỉ XIX, có một vài hợp chất chứa liên kết kim loại – kim loại đã được biết đến nhưng chúng là "không thể hiểu được" theo quan niệm của Vecne và những người cùng thời. Phải mãi tới những năm 1930-1940, những kết quả nghiên cứu tinh thể bằng tia X cho thấy có liên kết trực tiếp kim loại – kim loại thì các phức chất đa nhân như $W_2Cl_6^{6+}$, $Mo_6Cl_8^{4+}$ mới được công nhận, ngày nay, người ta gọi chúng là *phức chất chùm* (cluster, cage).

Cấu trúc và tính chất của phức chùm đa nhân có nhiều nét khác biệt do liên kết kim loại – kim loại gây nên. Ở các phức chùm, các nguyên tử kim loại liên kết trực tiếp với nhau (bằng các liên kết đơn hoặc bội) tạo thành các đa diện, gọi là chùm (hay lồng) kim loại (metal cluster or cage). Mỗi nguyên tử kim loại được coi là một

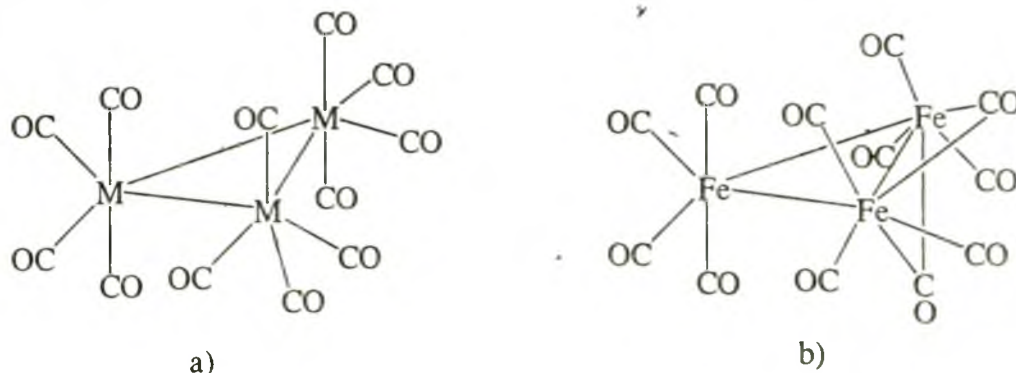
nguyên tử trung tâm đồng thời nó lại chiếm một vị trí phối trí của nguyên tử kim loại khác, tức chiếm một đỉnh ở hình phối trí của nguyên tử kim loại kiên kết với nó. Loại phức chùm hiện nay được chú trọng vì nó không còn là những trường hợp riêng cho một vài kim loại hoặc một vài phối tử, mà có ở hầu hết kim loại chuyển tiếp với nhiều loại phối tử như cacbonyl (CO), anion cacbonylat, cacbonyl halogenua, isoxianua, photphin và nhiều phối tử hữu cơ. Dưới đây là một số trường hợp tiêu biểu.

Phức chất chùm 2 nhân, là loại phức chất hai nhân mà hai nguyên tử kim loại liên kết trực tiếp với nhau. Bằng chứng về liên kết kim loại – kim loại này có được nhờ phương pháp nhiễu xạ tia X vào những năm 1930 – 1940. Chẳng hạn, năm 1938, đã xác định được cấu trúc của phức $[Fe_2(CO)_9]$, ở đó, khoảng cách Fe – Fe là 2,5Å (250 pm) (chú ý rằng, bán kính nguyên tử của Fe là 126 pm). Sau đó là một số phức loại $M_2(CO)_8$. Chúng có cấu trúc như ở hình 1.15.



Hình 1.15. Cấu trúc của phức $Fe_2(CO)_9$ và $M_2(CO)_8$ (M = Mn, Tc, Re).

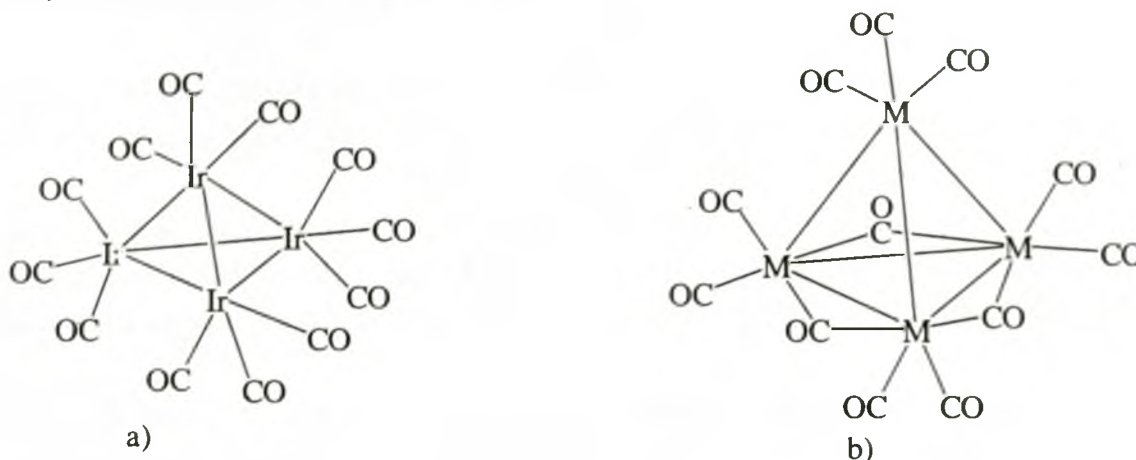
Phức chất chùm 3 nhân tiêu biểu là phức $M_3(CO)_{12}$ với M_3 = Fe_3, Ru_3, Os_3, $FeRu_2$, Fe_2Os. Chúng có cấu trúc kiểu như ở hình 1.16.a. Trừ $Fe_3(CO)_{12}$ có cấu trúc mà trong đó có 2 CO đóng vai trò 2 cầu nối giữa 2 nguyên tử Fe đã liên kết trực tiếp với nhau (hình 1.16.b)



Hình 1.16. Cấu trúc của phức $M_3(CO)_{12}$ trong đó M = Ru, Os (a) và $Fe_3(CO)_{12}$ (b).

Phức chất chùm 4 nhân có khá nhiều, chẳng hạn như $Ir_4(CO)_{12}$, $Co_4(CO)_{12}$, $Rh_4(CO)_{12}$, $[n^5\text{-}C_5H_5Fe(CO)]_4^+$, $[Fe_4(CO)_{13}]^{2-}$, $[Re_4(CO)_{12}H_4]$, ... Ở các phức này, bốn nguyên tử kim loại liên kết với nhau tạo thành khối tứ diện, còn các phối tử thì có thể

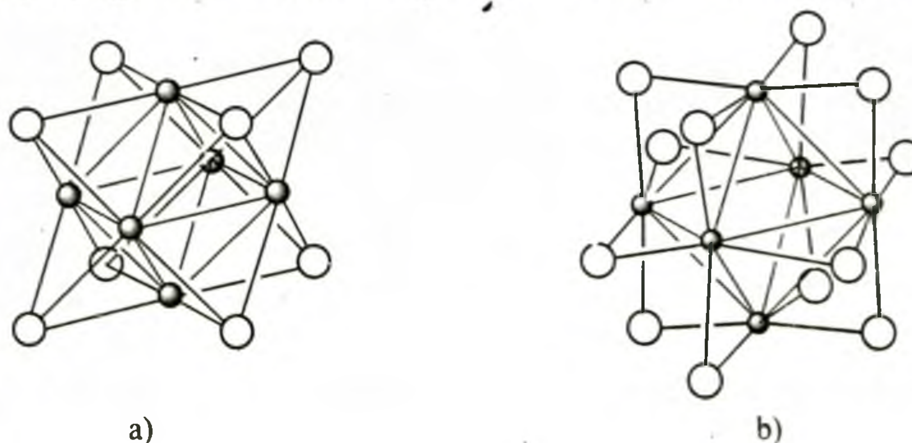
liên kết theo kiểu bình thường hoặc kiểu cầu nối giữa hai nguyên tử kim loại (hình 1.17.)



Hình 1.17. Cấu trúc của phức chất $Ir_4(CO)_{12}$ (a) và $M_4(CO)_{12}$ (M = Co, Rh) (b).

Phức chất chùm 5 nhân tương đối ít gặp, chúng có cấu trúc kiểu chóp kép tam giác như $Os_5(CO)_{16}$, $Ni_5(CO)_{12}$, $Ni_3Mo_2(CO)_{13}$ hoặc kiểu chóp vuông như $Fe_3S_2(CO)_9$.

Phức chất chùm 6 nhân cấu trúc kiểu bát diện là loại phức khá phổ biến đối với các kim loại chuyển tiếp. Các phức cacbonyl có $Rh_6(CO)_{16}$, $[Co_6(CO)_{14}]^{4-}$, ..., các phức halogenua có $[M_6X_8]^{n+}$ và $[M_6X_{12}]^{n+}$ với M = Nb, Ta, Mo, W và Re. Thí dụ $[Mo_6Cl_8]^{4+}$, $[Nb_6Cl_{12}]^{2-}$. Cấu trúc của chúng được chỉ ra ở hình 1.18.a và b. [4a, 4b].



Hình 1.18. Cấu trúc của phức $[M_6X_8]^{n+}$ (a), của phức $[M_6X_{12}]^{n+}$(b).

Phức chùm 6 nhân kiểu đối lăng trụ tam giác gặp ở $[Ni_6(CO)_{12}]^{2-}$.

Phức chất chùm 7 nhân rất ít gặp, thí dụ $Os_7(CO)_{21}$ có cấu trúc trong đó 7 nguyên tử Os liên kết với nhau và mỗi nguyên tử Os liên kết với ba phân tử CO.

Phức chất chùm 8 nhân có thể có cấu trúc lập phương như $[Cu_8\{S_2CC(CN)_2\}_6]$,

ở đó, mỗi nguyên tử Cu chiếm một đỉnh của lập phương. Chùm 8 nguyên tử kim loại cũng có thể gặp ở cấu trúc bát diện (6 nguyên tử kim loại) với hai nguyên tử kim loại phụ thêm (nguyên tử mũ, xem mục 1.2.4).

Ở các phức chùm đa nhân còn có thể có các nguyên tử phi kim gọi là dị nguyên tử. Chúng không chỉ đơn thuần đóng vai trò là phối tử mà có khi còn là một phần khung của chùm hoặc bị bọc bên trong chùm kim loại.

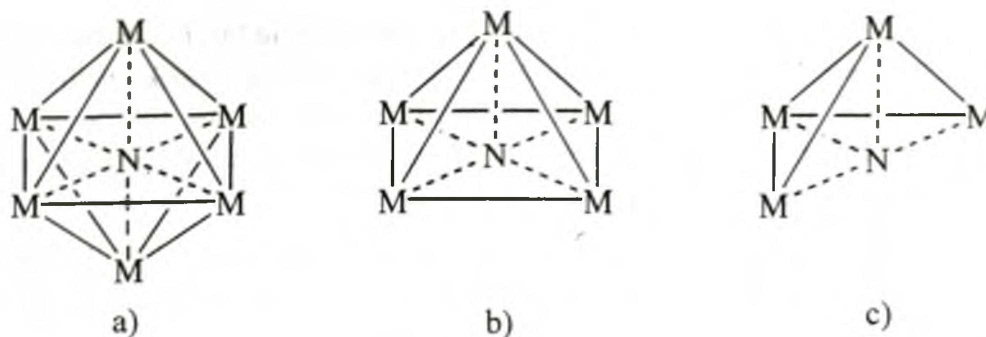
Những nguyên tố bị bọc có thể là hiđro như ở $[HCo_6(CO)_{15}]^-$, phôtpho như ở $[Rh_9P(CO)_{22}]^{2-}$, asen như ở $[Rh_{10}As(CO)_{22}]^{3-}$, lưu huỳnh ở $[Rh_{17}S_2(CO)_{32}]^{3-}$. Phổ biến nhất là nitơ và cacbon, chúng được gọi là phức chùm chứa cacbua và phức chùm chứa nitrua.

Phức chất chùm chứa cacbua đã biết đối với các kim loại như sắt, ruteni, osmi, coban, rođi, niken và reni. Một vài trường hợp có tới hai kim loại trong chùm, thí dụ $[RhFe_4C(CO)_{14}]^-$. Cacbon thường bị bao bọc ở dạng một nguyên tử riêng rẽ, khi đó nó được coi như đóng góp 4 electron vào tổng electron của khung, tuy nhiên, có một vài trường hợp nó lại bị bao bọc ở dạng C_2 với độ dài liên kết C – C bằng 162 pm ở $[Co_{11}C_2(CO)_{12}]^{3-}$; bằng 148 pm ở $[Rh_{12}C_2(CO)_{25}]$. Việc phân biệt C bị bọc và C ở sườn của chùm đôi khi cũng không phải là rõ rệt. Cấu trúc một vài phức chùm chứa cacbua được trình bày ở hình 1.19.

a) b) c)

Hình 1.19. a) $Fe_5C(CO)_{15}$ b) $Ru_6C(CO)_{17}$ c) $Fe_4C(CO)_{13}$

Phức chất chùm chứa nitrua có những điểm tương tự về cấu trúc với phức chùm chứa cacbua. Vì N có nhiều hơn C một electron nên khi thay thế C thành N thì số phối tử CO thường giảm đi một. Thí dụ, hãy so sánh các cặp phức chất sau: $Ru_6C(CO)_{17}$ và $[Ru_6N(CO)_{16}]^-$; $Fe_4C(CO)_{13}$ và $[Fe_4N(CO)_{12}]^-$. Cấu trúc của một vài phức chùm chứa nitrua được trình bày ở hình 1.20.



Hình 1.20. Cấu trúc của các phức a) $[Ru_6N(CO)_{16}]^-$; b) $[Ru_5N(CO)_{14}]^-$; c) $Fe_4N(CO)_{12}]^-$

Phức chất chùm bọc hiđro cũng đã được nghiên cứu, tiêu biểu là phức $[HCo_6(CO)_{15}]^-$, mà kết quả nghiên cứu nhiễu xạ nơtron cho thấy nguyên tử H được bọc ở tâm của bát diện gồm sáu nguyên tử Co, khoảng cách Co – H đo được là 180 pm, [4b]. Ở các phức chùm $[Rh_{13}(CO)_{24}H_{5-n}]^{n-}$ (n = 2 và 3) có một trong các nguyên tử H được bọc trong chùm kim loại. Phổ ^{1}HNMR cho thấy nguyên tử đó tương tác với cả 13 nguyên tử Rh (^{103}Rh có spin bằng 1/2) tức là nó dịch chuyển được bên trong chùm Rh_{13}.

1.2.4. Phức chất chùm kim loại và hạt nano

Hóa học truyền thống nghiên cứu nguyên tử và phân tử, chúng thường có kích thước nhỏ hơn nanomet (nm). Còn hóa học nano, nghiên cứu vật chất dưới dạng các cấu trúc nano, có kích thước từ 1 nm đến 100 nm. Khi đạt đến phạm vi kích thước nano này, những tính chất vật lý và hóa học đã biến đổi một cách khác lạ. Người ta đã chứng minh rằng, các tính chất từ, quang, nhiệt dung, hoạt tính bề mặt,... phụ thuộc vào kích thước của hạt nano. Việc nghiên cứu trong lĩnh vực khoa học nano không những hứa hẹn mang lại những hiểu biết sâu thêm về vật lý mà còn dẫn đến những ứng dụng vô cùng quan trọng trong lĩnh vực vật liệu từ, vật liệu điện tử, bán dẫn, vật liệu sinh học, vật liệu xúc tác,...

Để phân loại các dạng nano, người ta sử dụng những thuật ngữ sau:

Chùm (hay cụm) (cluster) là một tập hợp các đơn vị (nguyên tử hoặc phân tử) lên tới khoảng 50 đơn vị. Chùm thường được bao quanh bởi vỏ phối tử.

Chất keo (colloid) là pha lỏng ổn định, chứa các hạt keo có kích thước trong phạm vi 1 nm đến 1000 nm.

Hạt nano (nanoparticles) là các hạt rắn, kích thước trong phạm vi 1 – 100 nm, có thể là vô định hình, là khối kết tụ các tinh thể hoặc là vi tinh thể đơn.

Vật liệu kích thước nano (nanoscale materials) là bất cứ vật liệu rắn nào có kích thước nanomet. Nó bao gồm hạt nano cả ba chiều đều có kích thước nano; màng nano: hai chiều có kích thước nano và dây nano: một chiều có kích thước nano.

Nanocompozite là vật liệu lai cấu trúc nano trong mạng cao phân tử

Vấn đề then chốt trong nghiên cứu lĩnh vực nano là tạo ra vật liệu nano. Có hai phương pháp tạo vật liệu nano: phương pháp chia nhỏ vật liệu kích thước lớn thành vật liệu có kích thước nano (gọi là phương pháp trên xuống, top-down) và phương pháp tập hợp các phân tử hay nguyên tử thành những hạt có kích thước nano (gọi là phương pháp dưới lên, bottom up)

Trong công nghệ nano hiện đại, phương pháp dưới lên được áp dụng phổ biến và tỏ ra có nhiều ưu điểm. Trong phương pháp này, hóa học tổng hợp vật liệu có thể sẽ trở thành một phương thức vô cùng quan trọng.

Ở mục trên, khi nghiên cứu các phức chùm đa nhân, ta thấy rằng chúng có thể chứa hàng chục nguyên tử kim loại liên kết với nhau và với các phối tử. Kích cỡ của các phức chùm đa nhân đó cũng đã đạt tới kích cỡ nano. Như vậy, rõ ràng có sự giao nhau, sự chuyển tiếp giữa lĩnh vực phức chùm đa nhân với các cấu trúc nano.

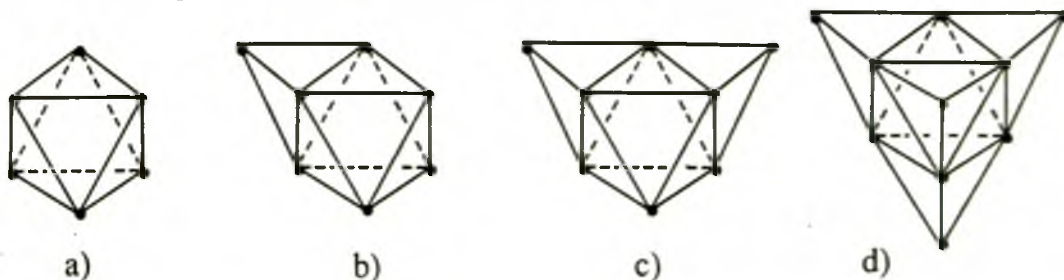
Chính vì vậy mà việc nghiên cứu các phức chùm đa nhân hiện nay là một lĩnh vực đang phát triển và đầy hứa hẹn. Ở mục 1.1.4 đã giới thiệu một số phức chùm từ hai đến sáu nhân. Sau đây sẽ nêu những ví dụ về các phức chùm nhiều nhân hơn (high – nuclearity cluster).

Phức cacbonyl chùm đa nhân đầu tiên $Rh_6(CO)_{16}$ được xác định cấu trúc vào năm 1963 bởi Corey, Dahl và Beck. Đến nay đã có rất nhiều phức cacbonyl chứa nhiều nguyên tử kim loại được nghiên cứu. Cấu trúc của chúng tuy rất đa dạng và phong phú nhưng có thể phân thành các loại chính sau:

Loại đa diện đóng (closedd polyhedra) phổ biến nhất là bát diện như $[Os_6(CO)_{18}]^{2+}$, $Rh_6(CO)_{16}$, $Ru_6(CO)_{18}H_2$. Ở các phức này 6 nguyên tử kim loại liên kết với nhau thành một bát diện (xem mục 1.2.3).

Cấu trúc đa diện "đội mũ"

Nhiều phức cacbonyl chùm đa nhân được cấu trúc từ một chùm kim loại đa diện trung tâm và một vài nguyên tử kim loại phụ thêm ở phía ngoài bên trên một mặt tam giác của khối đa diện trung tâm. Nguyên tử phụ thêm đó liên kết với cả ba nguyên tử của mặt tam giác như "đội mũ" lên chúng. Vì thế, nguyên tử phụ thêm này được gọi là "nguyên tử mũ" (capping atom). Để hiểu rõ cấu trúc "đội mũ" này, hãy xem các ví dụ về phức cacbonyl đa nhân của Os, hình 1.21.

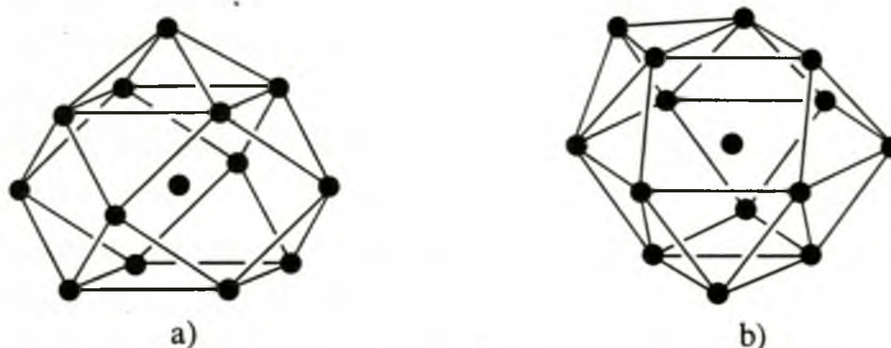


Hình 1.21. a- $[Os_6(CO)_{18}]^{2-}$ (phức chùm bát diện), b- $[Os_7(CO)_{21}]$ (chùm bát diện một mũ); c- $[Os_8(CO)_{22}]^{2-}$ (chùm bát diện hai mũ), d- $[Os_{10}C(CO)_{24}]^{2-}$ (chùm bát diện bốn mũ).

Phức chất $Pd_7(CO)_7(PMe_3)_7$ thuộc loại cấu trúc bát diện một mũ, còn phức chất $Pd_{10}(CO)_{18-n}(PMe_3)_n$ thì thuộc loại bát diện bốn mũ.

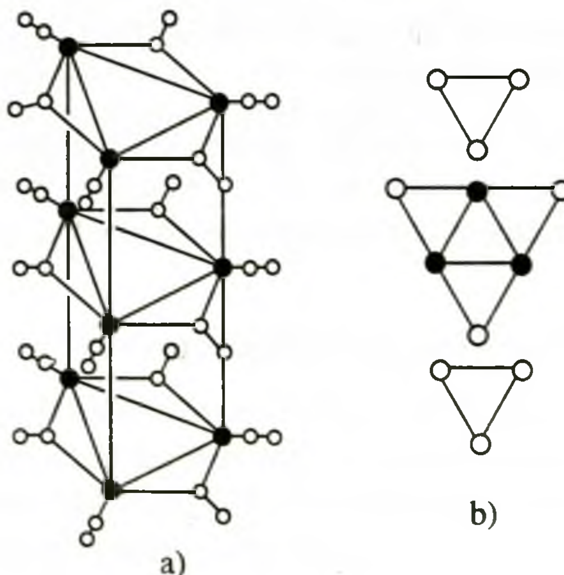
Cấu trúc đa diện bọc

Có những trường hợp phức chùm đa nhân được cấu trúc từ những chùm kim loại đa diện bao bọc lấy một nguyên tử kim loại ở bên trong, thí dụ ở các phức chất $[Rh_{14}(CO)_{25}]^{4-}$ và $[Rh_{15}(CO)_{27}]^{3-}$ đều có một nguyên tử Rh nằm ở tâm của các đa diện tạo bởi các nguyên tử rođi khác (hình 1.22).



Hình 1.22. a- Chùm đa diện Rh_{13} bọc một nguyên tử Rh ở phức $[Rh_{14}(CO)_{25}]^{4-}$
b- Chùm đa diện Rh_{14} bọc một nguyên tử ở phức $[Rh_{15}(CO)_{27}]^{3-}$.

Cấu trúc chồng tam giác thường gặp ở phức chùm Pt, Ni. Phức $[Pt_3(CO)_6]_n^{2-}$ (n = 2–5) có cấu trúc cột được tạo nên bởi các đơn vị tam giác $Pt_3(CO)_6$, ở đó độ dài Pt – Pt ở chùm Pt_3 là 265 pm, còn giữa hai lớp là 305 pm (hình 1.23a). Phức $[Ni_9Pt_3(CO)_{21}H]^{3-}$ cũng có cấu trúc chồng tam giác như chỉ ra ở hình 1.23b. Chúng đều có tính chất xúc tác trong một số phản ứng khử .



Hình 1.23. a- Cấu trúc phức chất $[Pt_3(CO)_6]_3^{2-}$; b- Sự phân bố các nguyên tử Pt (●) và Ni (○) ở phức chất $[Ni_9Pt_3(CO)_{21}H]^{3-}$

Các cấu trúc phức tạp khác

Hiện nay, các cấu trúc phức tạp hơn, với số lượng nguyên tử kim loại nhiều hơn ngày càng được nghiên cứu nhiều. Thí dụ:

Cấu trúc Chevrel là chung cho loại hợp chất có công thức chung $M_xMo_6X_8$ với M là Pb, Sn, Cu, Co, Fe; X có thể là S, Se hoặc Te. Chúng được tìm ra và xác định cấu trúc bởi Roger Chevrel vào năm 1971. Ở cấu trúc của $PbMo_6S_8$ các nguyên tử Pb tạo ra các lồng lập phương, còn các chùm Mo_6S_8 thì có cấu trúc chùm bát diện như đã mô tả ở hình 1.18a. Các chùm Mo_6S_8 có liên kết với nhau do các nguyên tử S của chúng.

Phức xianua chùm đa nhân: $Cr_{12}Ni_{12}(CN)_{48}$ và $Cr_{14}Ni_{13}(CN)_{48}$ đã được biết, chúng có cấu trúc chùm lập phương với bốn nguyên tử kim loại mũ và các phối tử CN ở cạnh và ở đỉnh.

Platin là một trong những kim loại tạo được các chùm lớn nhất đã được biết tới. Chẳng hạn, các phức chùm cacbonyl anion $[Pt_{19}(CO)_{22}]^{4-}$; $[Pt_{26}(CO)_{32}]^{3-}$ và $[Pt_{38}(CO)_{44}H_x]^{2-}$. Tuy x chưa được biết một cách chính xác nhưng người ta đã biết được rằng ở phức chất này có cấu trúc lập phương tạo bởi các nguyên tử Pt.

Chùm kim loại (metal cluster) paladi và platin bao gồm Pt_{55}, Pt_{309}, Pd_{561} ... được bao quanh bởi các phối tử như PPh_3, phen, dipy, O_2, Cl, với cầu ngoại là OAc^-, PF_6^- đã được phát hiện.

Chùm Pd khổng lồ có công thức $Pd_{561}(phen)_{60}X_m$ ($X = OAc^-$, PF_6^-) biểu hiện hoạt tính xúc tác cao trong pha lỏng cho các phản ứng oxi hóa, oxi hóa – este hóa anken, ankylaren, oxi hóa CO và ancol, oxi hóa – cacbonyl hóa phenol, ...

Các chùm Pt_n thể hiện hiệu ứng xúc tác đối với phản ứng khử bỏ clo của dẫn xuất policloroaren trong điều kiện êm dịu.

Các phức chùm và hạt nano của các nguyên tố đất hiếm, hoặc các đất hiếm thâm nhập với các kim loại khác như Au, Al, ... hiện đang được chú trọng nghiên cứu do các tính chất huỳnh quang và tính chất từ, cũng như khả năng xúc tác đặc biệt của chúng.

1.2.5. Liên kết kim loại – kim loại ở phức chùm

Ở các mục trên, chúng ta đã gặp khá nhiều phức chùm trong đó có các liên kết kim loại – kim loại. Tuy nhiên, chúng ta chưa xem xét kĩ tới bản chất của các liên kết đó. Hiển nhiên là liên kết giữa kim loại – kim loại ở các phức chùm không còn giống với liên kết trong tinh thể kim loại nữa. Nó có những điểm tương đồng và khác biệt so với các liên kết cộng hóa trị thông thường khác. Liên kết giữa chúng cũng có thể là liên kết đơn hoặc liên kết bội.

Để nghiên cứu bản chất liên kết kim loại – kim loại cần phải phối hợp nhiều dữ kiện thực nghiệm khác nhau, chủ yếu là:

1- Dữ kiện về năng lượng liên kết

Cũng giống như đối với các liên kết giữa các nguyên tử phi kim, năng lượng liên kết kim loại – kim loại thay đổi theo độ bội của chúng. Thí dụ năng lượng của liên kết đơn Mn – Mn ở $Mn_2(CO)_{10}$ bằng 160 kJ/mol, trong khi năng lượng liên kết bội M ≡M bằng khoảng 400 – 600 kJ/mol.

2- Độ dài liên kết kim loại – kim loại ở phức chùm giảm so với ở kim loại nguyên chất và giảm khi bậc liên kết tăng.

Thí dụ khoảng cách Mo – Mo ở kim loại molipđen là 278 pm còn ở phức chùm là

d (Mo – Mo)	d (Mo = Mo)	d (Mo ≡ Mo)	d (Mo ≣ Mo)
272 pm	242 pm	222 pm	210 pm

3- Dữ kiện về phổ dao động

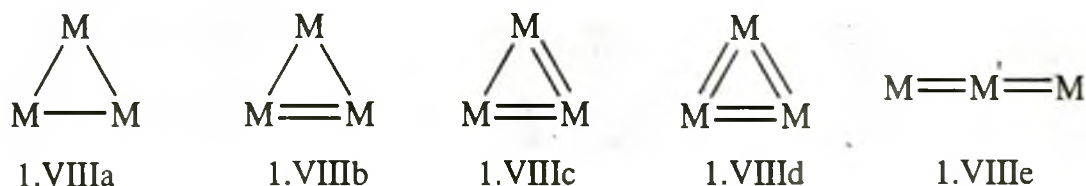
Tần số dao động hóa trị xác định được từ phổ Raman rất có ích trong việc nhận ra liên kết bội kim loại – kim loại. Thí dụ:

ν (Cr≣Cr)	ν (Mo≣Mo)	ν (Re≣Re)
556 cm^{-1}	420 cm^{-1}	285 cm^{-1}

4- Các dữ kiện về tính chất từ và phổ cộng hưởng từ hạt nhân, phổ electron cũng tỏ ra rất hữu hiệu trong nhiều trường hợp khác nhau (xem ở mục sau).

5- Ngoài ra, những phản ứng cộng vào liên kết bội hoặc phản ứng tách tạo thành liên kết bội kim loại – kim loại cũng có ý nghĩa.

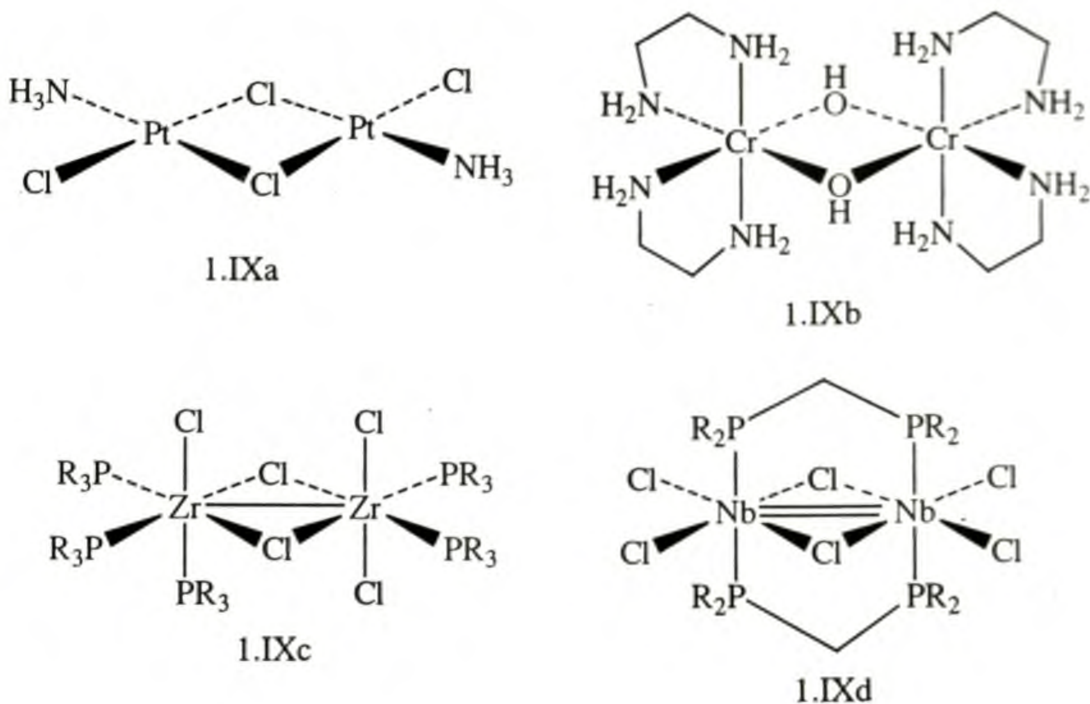
Bậc của liên kết kim loại – kim loại ở phức chùm biến đổi khác với bình thường. Ở phức chùm ba nguyên tử kim loại, bậc liên kết M – M có thể biến đổi từ 2/3 đến 2, về mặt lý thuyết, có thể có các kiểu liên kết như sau:



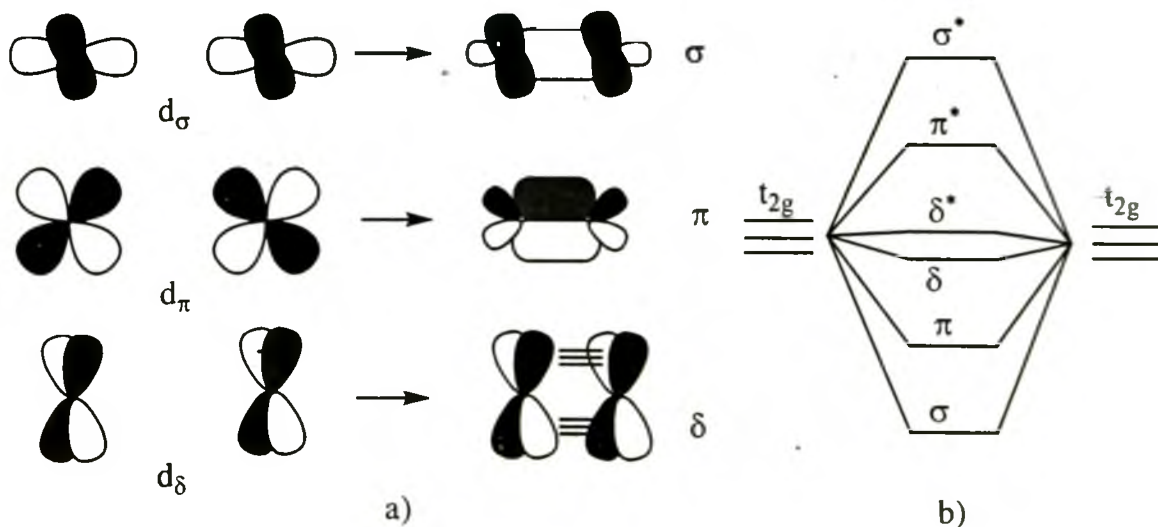
1.VIIIa 1.VIIIb 1.VIIIc 1.VIIId 1.VIIIe

Kiểu 1.VIIIe gặp ở phức chất $(C_5H_5)(CO)_2Mn=Pb=Mn(CO)_2(C_5H_5)$.

Ở các phức chất hai nhân chung cạnh, không phải bao giờ cũng có liên kết kim loại – kim loại. Thí dụ ở các phức 1.IXa và 1.IXb không có liên kết trực tiếp M – M, trong khi ở các phức 1.IXc và 1.IXd thì có liên kết đơn và đôi tương ứng:

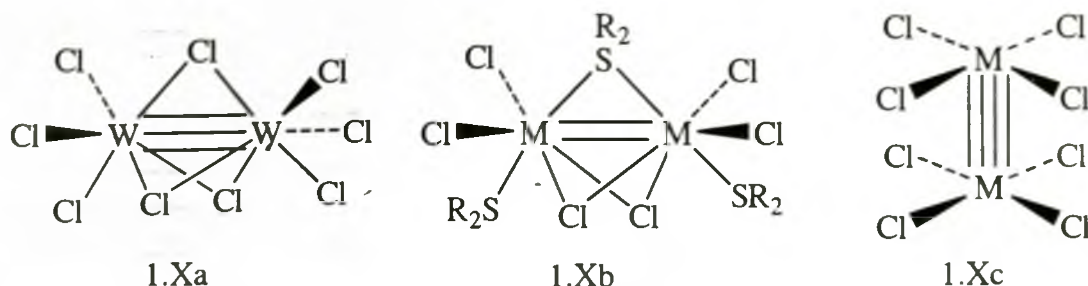


Ở các phức hai nhân bát diện chung cạnh liên kết M – M có bậc từ 1 đến 3 do sự xen phủ của các cặp obitan d của hai nguyên tử kim loại như ở hình 1.24. Chẳng hạn, ở phức 1.IXc, có liên kết (σ^2), ở phức 1.IXd có liên kết đôi ($\sigma^2\pi^2$). Liệu có liên kết ba trong trường hợp hai bát diện chung cạnh hay không, đó là vấn đề cần tiếp tục nghiên cứu.



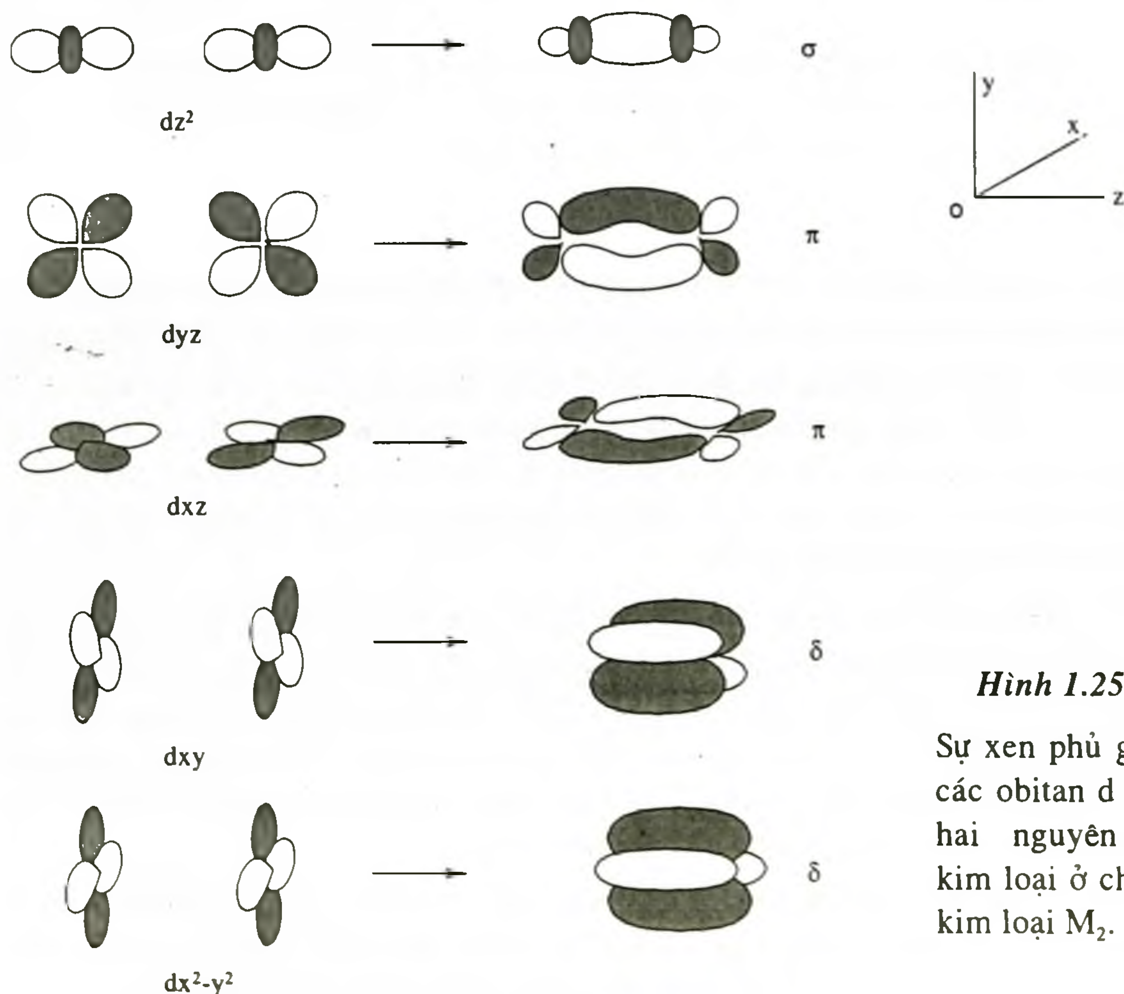
Hình 1.24. a- Sự xen phủ các obitan d của hai nguyên tử kim loại ở cấu trúc hai bát diện chung cạnh; b- Sơ đồ các mức năng lượng.

Ở các phức chùm hai nhân bát diện chung mặt $[W_2Cl_9]^{3-}$ (1.Xa) người ta phát hiện được liên kết ba W≡W, còn ở các phức 1.Xb thấy có liên kết đôi M=M



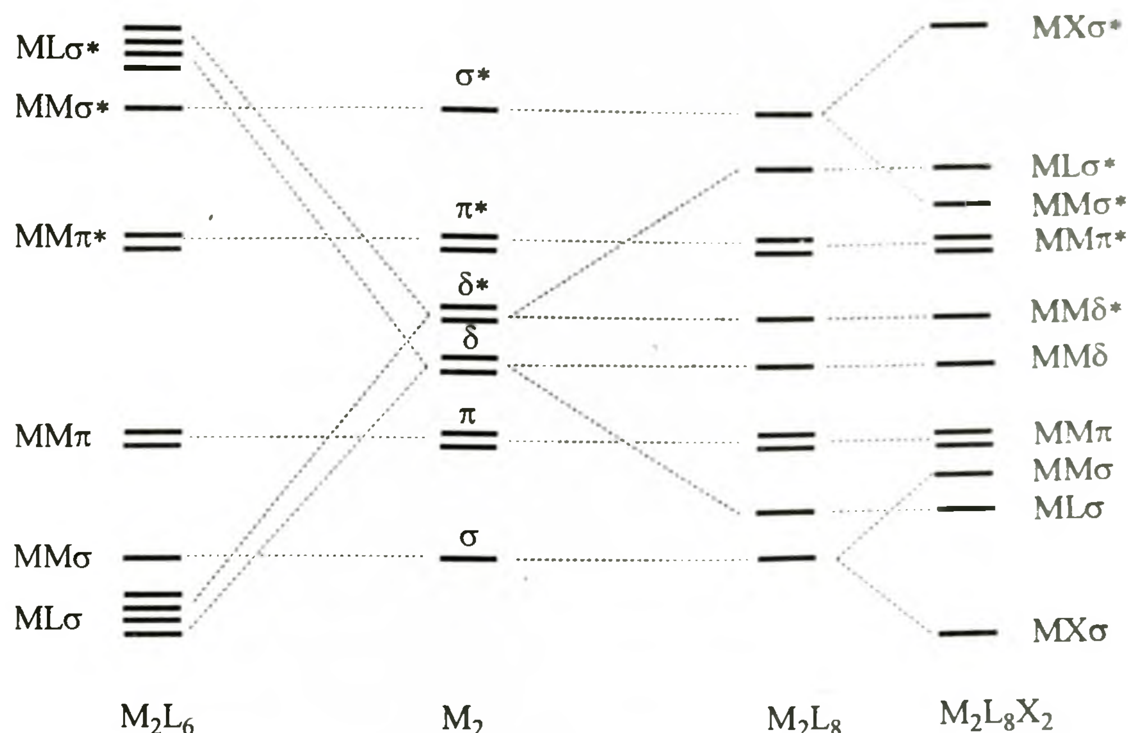
Ở các phức chùm lăng trụ tứ giác liên kết kim loại – kim loại có thể lên tới liên kết bốn. Những thí dụ đầu tiên là $[Re_2Cl_8]^{2-}$ và $[Mo_2Cl_8]^{2-}$, chúng có cấu trúc như (1.Xc).

Để tìm hiểu các liên kết có thể ở loại cấu trúc này hãy xem xét 5 khả năng xen phủ các obitan d của 2 nguyên tử kim loại như chỉ ra ở hình 1.25. Vì ở phức chùm, các phối tử cũng làm biến đổi các mức năng lượng của nguyên tử kim loại trung tâm, do đó ảnh hưởng đến sự tạo liên kết bội giữa chúng. Chẳng hạn, ở phức chùm loại M_2L_6 có liên kết ba M≡M, ở phức chùm loại M_2L_8 có liên kết bốn (M≣M) mạnh, còn ở $M_2L_8X_2$ thì liên kết bốn bị yếu đi (hình 1.26.). Trong trường hợp mà mỗi nguyên tử M đóng góp bốn electron π thì liên kết bốn M≣M có cấu hình electron là $\sigma^2\pi^4\delta^2$.



Hình 1.25.

Sự xen phủ giữa các obitan d của hai nguyên tử kim loại ở chùm kim loại M_2.



Hình 1.26. Giản đồ năng lượng ứng với sự xen phủ các obitan d ở chùm kim loại M_2 khi liên kết với phối tử tạo thành liên kết ba ở M_2L_6, liên kết bốn mạnh ở M_2L_8 và yếu ở $M_2L_8X_2$.

Liên kết bốn được phát hiện đầu tiên vào năm 1964 ở $[Re_2Cl_8]^{2-}$. Sau đó đã có hàng trăm trường hợp khác được tìm thấy ở các nguyên tố như Cr, Mo, W, Tc và Re.

Các nghiên cứu về lý thuyết và về phổ cho thấy, về cơ bản thì liên kết bốn được hình thành như đã trình bày ở hình 1.25 và 1.26. Tuy nhiên, vai trò của liên kết σ trong đó có thể là kém quan trọng hơn so với sự suy tính trước kia. Còn vai trò của các hợp phần π và δ thì có sự đồng thuận giữa lý thuyết và thực nghiệm. Tương tác δ trong liên kết bốn là đáng chú ý. Cả obitan δ (liên kết) và δ^* (phản liên kết) đều yếu, nên sự khác nhau giữa chúng là nhỏ.

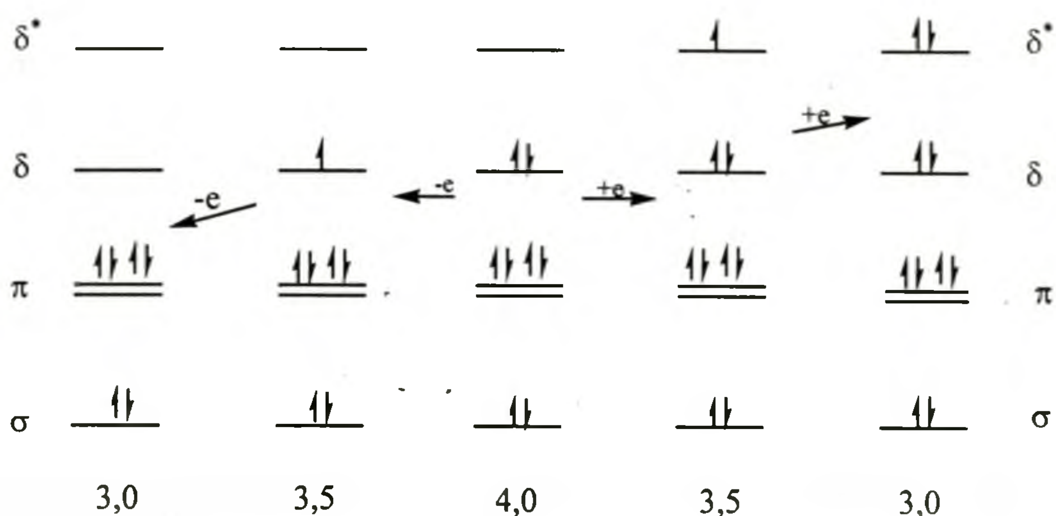
Đặc trưng nhất về quang phổ đối với liên kết bốn là sự xuất hiện một vân hấp thụ ở vùng khả kiến do sự kích thích một electron từ trạng thái cơ bản ở $\sigma^2\pi^4\delta^2$ để tạo ra trạng thái kích thích singlet ở $\sigma^2\pi^4\delta\delta^*$. Tuy chuyển mức này là tương đối yếu nhưng nó vẫn đủ để gây ra màu sắc cho tiểu phân xem xét. Màu xanh đặc trưng của $[Rh_2Cl_8]^{2-}$, màu đỏ sẫm của $[Mo_2Cl_8]^{4-}$ và màu vàng của $[Mo_2(O_2CCH_3)_4]$ chính là do chuyển mức $\delta \rightarrow \delta^*$ ở 700, 525 và 435 nm tương ứng.

Bởi vì liên kết δ là yếu nên sự mất hoặc thêm một electron vào obitan δ và δ^* chỉ ảnh hưởng nhỏ đến độ bền của liên kết M – M. Chẳng hạn, ở thí dụ sau, sự biến đổi độ dài liên kết là nhỏ hơn và không tương ứng với sự biến đổi bậc liên kết:

Phức chất	Cấu hình electron	Bậc liên kết	Độ dài M – M
$[Re_2Cl_4(PMe_2Ph)_4]$	$\sigma^2\pi^4\delta^2\delta^{*2}$	3	224,1 pm
$[Re_2Cl_4(PMe_2Ph)_4]^+$	$\sigma^2\pi^4\delta^2\delta^{*1}$	3,5	221,8 pm
$[Re_2Cl_4(PMe_2Ph)_4]^{2+}$	$\sigma^2\pi^4\delta^2\delta^{*0}$	4	221,5 pm

Điều đó là do ảnh hưởng của sự thay đổi điện tích hiệu dụng ở nguyên tử kim loại xảy ra song song với sự thay đổi số lượng electron.

Sự biến đổi bậc liên kết kim loại – kim loại ở các phức chùm lăng trụ tứ giác được trình bày ở hình 1.27.



Hình 1.27. Sự biến đổi bậc liên kết ở chùm kim loại M_2 khi số electron điền vào obitan δ và δ* thay đổi.

Người ta đã tìm được nhiều phức chất ứng với các bậc liên kết ghi trên hình 1.27. Chẳng hạn $[Mo_2(HPO_4)_4]^{2-}$ ứng với cấu hình $\sigma^2\pi^4$ (bậc 3) $[Mo_2(SO_4)_4]^{3-}$ ứng với cấu hình $\sigma^2\pi^4\delta^1$ (bậc 3,5), các phức $[Re_2Cl_4(PMe_2Ph)_4]$ và $[Re_2Cl_4(PMe_2Ph)_4]^+$ như nêu ở trên cũng có bậc 3 và 3,5 nhưng lại là giàu electron (bên phải của hình 1.27). Các liên kết M – M giàu electron ở các nguyên tố khác như Os, Ru, Rh và Pt được liệt kê ở bảng 1.5.

Bảng 1.5. Một số hợp chất chứa liên kết M–M giàu electron
(trong công thức chỉ ghi rõ 1 phối tử cầu nối, còn các phối tử khác thì viết tượng trưng)

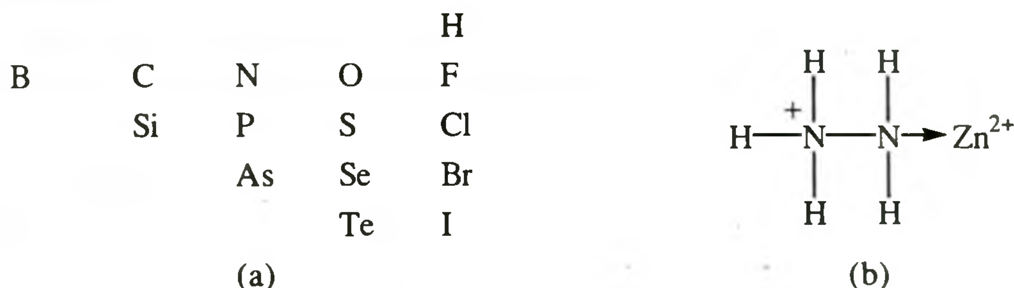
Hợp chất	Cấu hình electron	Bậc liên kết	Độ dài liên kết (pm)
$[Cl_4Os{\equiv}OsCl_4]^{2-}$	$\sigma^2\pi^4\delta^2\delta^{*2}$	3,0	218,2
$[Cl{-}Ru{-}Ru{-}Cl]^{-}$ (cầu nối MeC(O)O; O, O, O, O)	$\sigma^2\pi^4\delta^2\delta^{*2}\pi^{*}$	2,5	226,7
$[Me_2CO{-}Ru{=}Ru{-}OCMe_2]$ (cầu nối EtC(O)O; O, O, O, O)	$\sigma^2\pi^4\delta^2\delta^{*2}\pi^{*2}$	2,0	226,0
$[H_2O{-}Rh{-}Rh{-}OH_2]^{+}$ (cầu nối MeC(O)O; O, O, O, O)	$\sigma^2\pi^4\delta^2\delta^{*2}\pi^{*3}$	1,5	231,1
Rh—Rh (cầu nối PhN–C(Ph)–NPh; N, N, N, N)	$\sigma^2\pi^4\delta^2\delta^{*2}\pi^{*4}$	1,0	238,9
$H_2O{-}Pt{-}Pt{-}OH_2$ (cầu nối $O{-}SO_2{-}O$; O, O, O, O)	$\sigma^2\pi^4\delta^2\delta^{*2}\pi^{*4}$	1,0	246,1

1.3. PHỐI TỬ [1a, 4, 6, 10]

1.3.1. Phối tử và nguyên tử cho

Bất kì tiểu phân nào có thể cho ít nhất một cặp electron đều có thể đóng vai trò là phối tử. Như vậy, phối tử là các bazơ Liuyt, và là các chất nucleophin (nucleophile) như vẫn thường gọi trong hóa hữu cơ. Các ion kim loại là các axit Liuyt hoặc các chất electrophin (electrophile).

Thông thường thì các phối tử là các anion hoặc nguyên tử trung hòa. Khi tạo phức thì một hoặc một vài nguyên tử của phối tử cho cặp electron tạo liên kết với cation kim loại. Những nguyên tử đó được gọi là nguyên tử cho. Nguyên tử cho thường là phi kim (hình 1.28a).



Hình 1.28. a- Các nguyên tử cho; b- Phối tử là cation.

Trong trường hợp phức chùm đa nhân (mục 1.2.3) người ta cũng có thể xem các nguyên tử kim loại vừa là nguyên tử trung tâm, lại vừa là nguyên tử cho vì chúng liên kết trực tiếp với nhau và chiếm các đỉnh của hình phối trí của nhau. Phối tử là cation thường rất hiếm gặp bởi vì khi chúng lại gần ion kim loại sẽ bất lợi về mặt năng lượng. Trong trường hợp này, điện tích dương của phối tử không ở nguyên tử cho mà phải ở xa ion trung tâm (hình 1.28b).

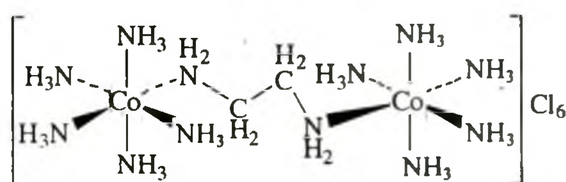
Các halogen đóng vai trò là nguyên tử cho hầu như chỉ khi chúng ở dạng ion halogenua hoặc polihalogenua (F^-, Cl^-, Br^-, I^-, I_3^-...). Các phi kim khác thì có thể ở các dạng trung hòa, hoặc mang điện tích âm. Thí dụ, O có thể đóng vai trò nguyên tử cho trong rất nhiều tiểu phân khác nhau: O_2, H_2O, R-OH, RCOR, $C_5H_5N\rightarrow O$, HO^-, RO^-, ArO^-, $RCOO^-$, O_2^{2-}, ... Tuy nhiên gần đây đã có nhiều công trình chứng tỏ rằng các dẫn xuất halogen như CH_2Cl_2, CH_3I, *o*-$C_6H_4Cl_2$... có khả năng tạo phức với một số kim loại qua nguyên tử halogen. Người ta gọi chúng là các phối tử *halocacbon*.

Khi tổng hợp phức chất cần chú ý tới ái lực của nguyên tử cho với nguyên tử trung tâm. Theo quy tắc axit – bazơ cứng và mềm (quy tắc ABCM, mục 1.1.3) ta có thể phân các nguyên tử cho thành loại cứng như F, O, Cl, N, loại mềm như S, I, CN^-, R^-, H^-, P, As, >C=C<, C_6H_6, ... Các nguyên tử cho loại cứng thì có ái lực mạnh hơn đối với các nguyên tử trung tâm loại cứng, các nguyên tử cho loại mềm thì có ái lực hơn đối với nguyên tử trung tâm loại mềm (xem bảng 1.3).

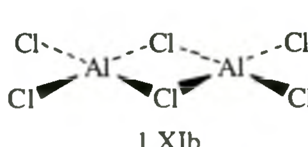
Dung lượng phối trí (denticity) của phối tử

Liên kết σ giữa các nguyên tử trung tâm và phối tử là liên kết cho nhận: phối tử cho cặp electron còn nguyên tử trung tâm thì nhận cặp electron. Số cặp electron mà một phối tử cho nguyên tử trung tâm được gọi là *dung lượng phối trí* (denticity). Phối tử cho nguyên tử trung tâm một cặp electron được gọi là phối tử dung lượng một (monodentate), cho nguyên tử trung tâm 2 cặp electron được gọi là phối tử dung lượng 2 (didentate)...

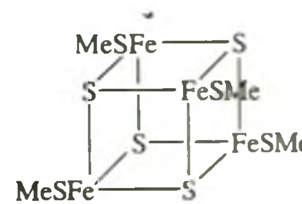
Các phối tử dung lượng một thì chỉ có thể liên kết với một nguyên tử trung tâm nhưng các phối tử dung lượng lớn hơn một thì có thể liên kết với một hoặc nhiều nguyên tử trung tâm. Một phối tử đồng thời liên kết với nhiều nguyên tử trung tâm gọi là ***phối tử cầu nối***. Như vậy, phối tử cầu nối cho nhiều cặp electron tới nhiều nguyên tử trung tâm. Các cặp electron đó có thể thuộc các nguyên tử cho khác nhau như etilendiamin ở công thức 1.XIa. hoặc thuộc cùng một nguyên tử cho như Cl ở công thức 1.XIb.



1.XIa



1.XIb



1.XIc

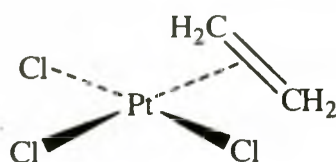
Ở công thức 1.XIa amoniac là phối tử dung lượng một, etilenđiamin là phối tử dung lượng hai. Ở công thức 1.XIb có bốn nguyên tử clo với dung lượng một và hai nguyên tử clo là phối tử dung lượng hai. Ở công thức 1.XIc bốn nguyên tử S chiếm bốn đỉnh của hình lập phương là thuộc loại phối tử dung lượng ba.

Trong công thức cấu tạo và tên gọi của phức chất, người ta đặt kí hiệu μ- trước tên của phối tử cầu nối để phân biệt với phối tử thông thường. Thí dụ phức 1.XIa được ghi bởi công thức cấu tạo là $[\{Co(NH_3)_5\}_2(\mu\text{-en})]Cl_6$ và gọi là μ-etilenđiamin – bis(pentaammincoban (III)) hexaclorua. Phức chất 1.XIb viết là $[(AlCl_2)_2(\mu\text{-}Cl)_2]$ đọc là đi-μ-cloro-bis(dicloro nhôm).

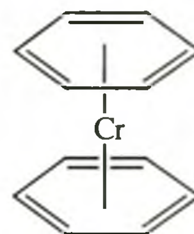
Ở phức chất 1.XIc và những phức mà một phối tử làm cầu nối với ba hoặc bốn nguyên tử trung tâm, người ta dùng kí hiệu μ_3-, μ_4- để chỉ chúng. Những phối tử loại này đôi khi còn được gọi là phối tử mũ (capped), vì nó chụp lên một tam giác gồm ba nguyên tử trung tâm hợp thành. Chẳng hạn, ở phức 1.XIc nguyên tử S là phối tử mũ, nó chụp lên tam giác gồm ba nguyên tử Fe hợp thành. Kiểu cấu trúc "chụp"-lên một mặt của hình phối trí thường được gọi là kiểu " đội mũ" (capped) (xem thêm ở mục 1.2.4).

Ở các phối tử cầu nối và phối tử mũ một nguyên tử cho, ta thấy dung lượng

phối trí của phối tử lớn hơn số nguyên tử cho, chẳng hạn MeS ở phức 1.X1c là phối tử dung lượng 3 mà chỉ có 1 nguyên tử cho. Liệu có trường hợp mà dung lượng phối trí nhỏ hơn số nguyên tử cho hay không? Hãy xét hai phức chất dưới đây:



1.XIIa



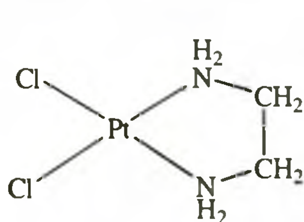
1.XIIb

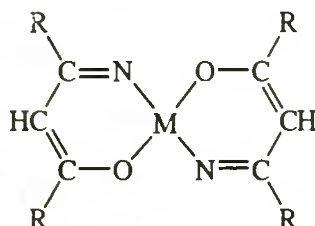
Ở phức 1.XIIa, etilen cho cặp electron π để tạo liên kết σ với Pt. Vậy nó thể hiện dung lượng phối trí một, giống như Cl và NH_3, nó chiếm một chỗ phối trí (đỉnh của hình phối trí) của platin. Ở đây rõ ràng cả hai nguyên tử C đều là nguyên tử cho và cả hai nguyên tử C đều liên kết với Pt nhưng chỉ thể hiện dung lượng phối trí một. Phối tử etilen trong trường hợp này được gọi là *phối tử loại η^2* (viết là η^2-C_2H_4).

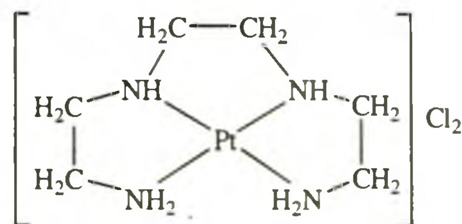
Ở phức 1.XIIb, về hình thức có thể coi mỗi liên kết đôi ở benzen cho Cr một cặp electron π. Vậy benzen thể hiện dung lượng phối trí ba còn Cr có số phối trí sáu. Vì cả sáu nguyên tử C của vòng benzen mới cho được ba cặp electron nên benzen được gọi là phối tử loại η^6 và được kí hiệu là η^6-C_6H_6.

1.3.2. Phối tử khép vòng *(chelating ligand)*

Khi tạo phức, nếu hai nguyên tử cho của cùng một phối tử cho nguyên tử trung tâm hai cặp electron để tạo ra 2 liên kết σ thì phối tử và nguyên tử trung tâm sẽ tạo ra một vòng kín. Người ta gọi đó là sự *phối trí vòng hóa* (chelation) và phối tử đó được gọi là *phối tử khép vòng* (chelating ligand). Tùy theo số lượng nguyên tử cho và đặc điểm cấu tạo mà phối tử có thể tạo với nguyên tử trung tâm một vòng hoặc nhiều vòng, thí dụ:

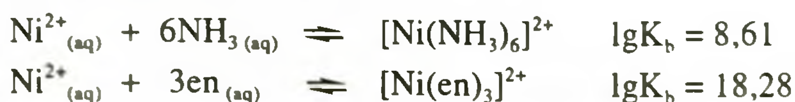






Hiệu ứng phối trí vòng (chelate effect)

Hiệu ứng phối trí vòng là sự tăng gấp bội độ bền của phức khép vòng so với phức không vòng tương tự. Thí dụ:



$Ni^{2+}_{(aq)} + 6NH_{3\,(aq)} \rightleftharpoons [Ni(NH_3)_6]^{2+}$ $\quad lgK_b = 8,61$

$Ni^{2+}_{(aq)} + 3en_{(aq)} \rightleftharpoons [Ni(en)_3]^{2+}$ $\quad lgK_b = 18,28$

Như vậy phức ba vòng với etilenđiamin $H_2NCH_2CH_2NH_2$ (en) của Ni^{2+} bền hơn phức amoniacat tương ứng tới 10^{10} lần.

Ở 25^0C, đối với hàng loạt cation M^{2+} (Co, Ni, Cu, Zn, Cd), cân bằng sau đây cũng đều chuyển dịch sang phải:



$$[M(NH_3)_2(H_2O)_n]^{2+} + en_{(aq)} \rightleftharpoons [M(en)(H_2O)_n]^{2+}{}_{(aq)} + 2NH_{3\,(aq)}$$

Như đã biết, hằng số bền được quyết định bởi cả yếu tố entanpy và entropy:

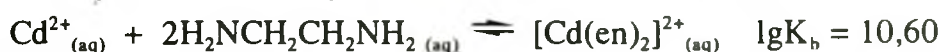
$$\Delta G^o = -RTlnK$$

$$\Delta G^o = \Delta H^o - T\Delta S^o$$

Có nhiều dữ kiện thực nghiệm chứng tỏ rằng yếu tố entropy đóng vai trò chính trong việc làm giảm ΔG^o khi tạo phức khép vòng. Như minh họa trong thí dụ sau:



$$Cd^{2+}{}_{(aq)} + 4CH_3NH_{2\,(aq)} \rightleftharpoons [Cd(MeNH_2)_4]^{2+}{}_{(aq)} \quad lgK_b = 6,52$$

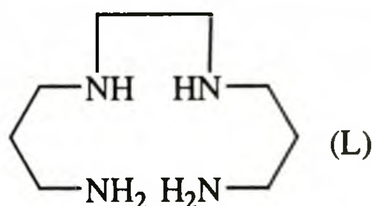


$$Cd^{2+}{}_{(aq)} + 2H_2NCH_2CH_2NH_{2\,(aq)} \rightleftharpoons [Cd(en)_2]^{2+}{}_{(aq)} \quad lgK_b = 10,60$$

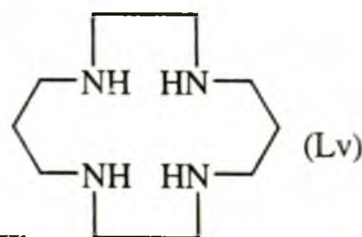
	ΔH^o (kJ/mol)	ΔS^o ($J.mol^{-1}.K^{-1}$)	$T\Delta S^o$ ($kJ.mol^{-1}$)	ΔG^o (kJ/mol)
$4MeNH_2$	-57,3	-67,3	20,0	-37,2
2en	-56,5	+14,1	-4,2	-60,7

Hiệu ứng vòng lớn *(Macrocyclic effect)*

Người ta nhận thấy rằng những phối tử có cấu tạo mạch vòng và có dung lượng phối trí lớn gọi tắt là **phối tử vòng lớn** tạo phức bền hơn so với phối tử mạch hở. Thí dụ, phối tử vòng lớn Lv (1.XIIIb) tạo được với nguyên tử trung tâm bốn vòng, trong khi đó, phối tử không vòng L (1.XIIIa) chỉ tạo được ba vòng.



1.XIIIa



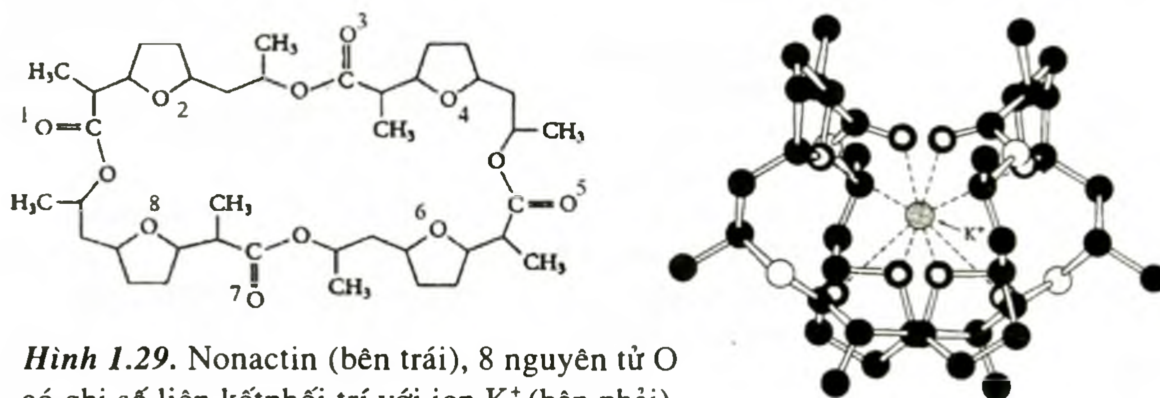
1.XIIIb

	lgK	ΔH^o (kJ/mol)	ΔS^o ($J.mol^{-1}.K^{-1}$)
$Zn^{2+}{}_{(aq)} + L_{(aq)} \rightarrow [ZnL]^{2+}{}_{(aq)}$	11,25	-44,4	61,9
$Zn^{2+}{}_{(aq)} + Lv_{(aq)} \rightarrow [ZnLv]^{2+}{}_{(aq)}$	15,34	-66,5	85,8

Như vậy, cả yếu tố entanpy và yếu tố entropy đều đóng góp đáng kể vào sự ổn định của phức với phối tử vòng lớn. Cần chú ý phân biệt thuật ngữ "*phối tử khép vòng*" với "*phối tử vòng lớn*": cả 2 phối tử 1.XIIIa và 1.XIIIb đều là phối tử khép vòng, nhưng chỉ có 1.XIIIb được gọi là phối tử vòng lớn.

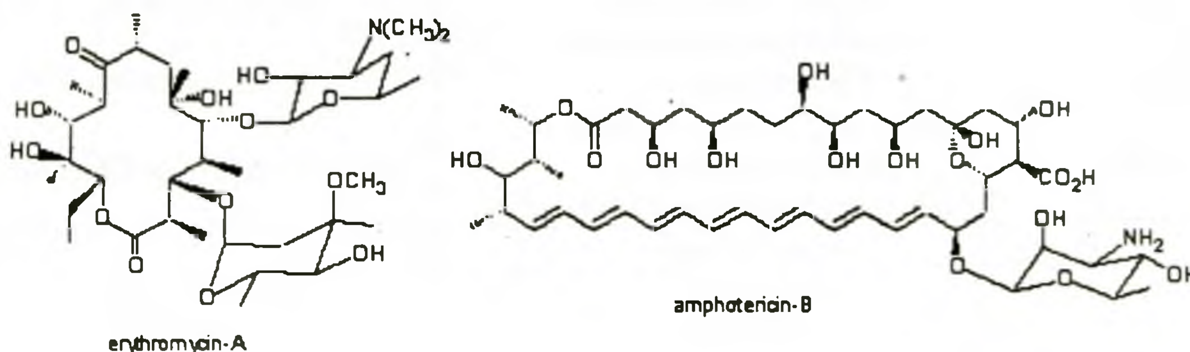
Ngày này, người ta đã tổng hợp ra nhiều phối tử vòng lớn có cấu tạo khác nhau như ete crao, criptan (xem mục 2.2.4) Nhiều hợp chất có vai trò quan trọng đối với sự sống là những phức chất của các phối tử vòng lớn với ion kim loại. Nổi bật nhất là clorophin trong diệp lục tố (hình 1.11), hem trong hemoglobin, vitamin B12,... (xem mục 2.2.4).

Có một loại kháng sinh mới là "kháng sinh mang ion" (ionophore antibiotic) đó là các phối tử vòng lớn với nhiều nguyên tử cho. Chúng tạo phức chất bền với ion kim loại. Chẳng hạn như nonactin có ái lực với ion K^+, tám nguyên tử oxi của nó phối trí xung quanh K^+ như bàn tay nắm gọn một quả cầu (hình 1.29).



Hình 1.29. Nonactin (bên trái), 8 nguyên tử O có ghi số liên kếtphối trí với ion K^+ (bên phải).

Có lẽ kháng sinh erythromixin-A và amphoterixin-B (hình 1.30) cũng thuộc loại kháng sinh mang ion.



Hình 1.30. Công thức cấu tạo của erythromixin-A và amphoterixin-B.

1.3.3. Kí hiệu và tên gọi phối tử

Công thức của cầu phối trí được viết giữa hai dấu ngoặc vuông. Nguyên tử trung tâm được ghi đầu tiên, tiếp theo đến các phối tử loại anion rồi đến các phối tử loại trung hòa. Đối với các phối tử đơn giản, ta thường viết công thức phân tử hoặc công thức cấu tạo thu gọn của chúng. Thí dụ:



Trans-$[PtCl_2(C_5H_5N)NH_3]$, *cis*-$[PtCl_2(MeNH_2)(C_6H_5NH_2)]$, $[CaCl_2\{OC(NH_2)_2\}_2]$

Đối với những phối tử phức tạp hoặc để đơn giản, người ta thường dùng kí hiệu viết tắt. Theo quy định của IUPAC, tên viết tắt của phối tử phải dùng chữ in thường, ví dụ en (etilendiamin), py (pyridin), trừ một số trường hợp như Me, Et, Ph, ...

Phối tử hữu cơ trong tổng hợp phức chất được dùng rất phong phú và nhiều khi có cấu tạo khá phức tạp. Bảng 1.6 giới thiệu các phối tử hữu cơ thường gặp, tên và quy định viết tắt chúng theo quy tắc IUPAC. Để thấy rõ cấu tạo và các nguyên tử cho trong phân tử, chúng tôi đưa vào bảng cả công thức cấu tạo của các phối tử đó.

Bảng 1.6. Một số phối tử hữu cơ và quy định viết tắt theo IUPAC [1]

Viết tắt	Tên thông thường (tiếng Anh) Tên hệ thống (tiếng Anh)	Công thức cấu tạo
	Diketones	
Hacac	acetylacetone 2,4-pentanedione	$CH_3COCH_2COCH_3$
Hhfa	hexaflouroacetylacetone 1,1,1,5,5,5-hexaflouropentane-2,4-dione	$CF_3COCH_2COCF_3$
Hba	benzoylacetone 1-phenylbutane-1,3-dione	$C_6H_5COCH_2COCH_3$
Hfod	1,1,1,2,2,3,3-heptafluoro-7,7-dimethyl-4,6-octanedione 6,6,7,7,8,8,8-heptafluoro-2,2-dimethyloctane-3,5-dione	$CH_3C(CH_3)_2COCH_2COCF_2CF_2CF_3$
Hfta	trifluoroacetylacetone 1,1,1-trifluoropentane-2,4-dione	$CF_3COCH_2COCH_3$
Hdbm	dibenzoylmethane 1,3-diphenylpropane-1,3-dione	$C_6H_5COCH_2COC_6H_5$
Hdpm	dipivaloylmethane 2,2,6,6-tetramethylheptane-3,5-dione	$CH_3C(CH_3)_2COCH_2COC(CH_3)_2CH_3$
	Amino alcohols	
Hea	ethanolamine 2-aminoethanol	$H_2NCH_2CH_2OH$
H_3tea	triethanolamine 2,2',2"-nitrilotriethanol	$N(CH_2CH_2OH)_3$
H_2dea	diethanolamine 2,2'-iminodiethanol	$HN(CH_2CH_2OH)_2$
	Hydrocarbons	
cod	cyclooctadiene cycloocta-1,5-diene	
cot	cyclooctatetraene cycloocta-1,3,5,7-tetraene	

Bảng 1.6. *(tiếp theo)*

Viết tắt	Tên thông thường (tiếng Anh) Tên hệ thống (tiếng Anh)	Công thức cấu tạo
Cp	cyclopentadienyl cyclopentadienyl	
Cy	cyclohexyl cyclohexyl	$C_6H_{11}-$
Ac	acetyl acetyl	$CH_3-C(=O)-$
Bu	butyl	$CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-$
Bzl	benzyl	$C_6H_5CH_2$ -
Et	ethyl	CH_3-CH_2-
Me	methyl	CH_3-
nbd	norbornadiene bicyclo[2,2,1]hepta-2,5-diene	
Ph	phenyl	C_6H_5 -
Pr	propyl	$CH_3-CH-CH_2-$
	Heterocycles	
py	pyridine	
thf	tetrahydrofuran	
Hpz	pyrazole 1H-pyrazole	
Him	imidazole 1H-imidazole	
terpy	2,2',2''-terpyridine	
picoline	α-picoline 2-methylpyridine	
isn	isonicotinamide 4-pyridinecarboxamide	
nia	nicotinamide 3-pyridinecarboxamide	
pip	piperidine	
lut	lutidine 2,6-dimethylpyridine	
Hbim	benzimidazole 1H-benzimidazole	
	Chelating and other ligands	
H_4edta	ethylenediaminetetraacetic acid (ethane-1,2-diyldinitrilo)tetraacetic acid	$(HOOCCH_2)_2NCH_2CH_2N(CH_2COOH)_2$

Bảng 1.6. *(tiếp theo)*

Viết tắt	Tên thông thường (tiếng Anh) Tên hệ thống (tiếng Anh)	Công thức cấu tạo
H_5dtpa	N,N,N',N'',N''-diethylenetriaminepentaacetic [[(carboxymethyl)imino]bis(ethane-1,2-diylnitrilo)]tetraacetic acid	$HOOCCH_2$ CH_2COOH $N-CH_2CH_2-N-CH_2CH_2-N$ $HOOCCH_2$ CH_2COOH CH_2COOH
H_3nta	nitrilotriacetic acid	$HOOCCH_2$ $HOOCCH_2$ $N-CH_2COOH$
H_3cdta	*trans*-1,2-cyclohexanediaminetetraacetic acid *trans*-(cyclohexane-1,2-diyldinitrilo)tetraacetic acid	$N(CH_2COOH)_2$ $N(CH_2COOH)_2$
H_2ida	iminodiacetic acid	$HOOCCH_2NHCH_2COOH$
dien	diethylenetriamine N-(2-aminoethyl)ethane-1,2-diamine	$H_2NCH_2CH_2NHCH_2CH_2NH_2$
en	ethylenediamine	$H_2NCH_2CH_2NH_2$
pn	propylenediamine propane-1,2-diamine	$H_2NCH_2CH(NH_2)CH_3$
men	N,N,N',N'-tetramethylethanediamine N,N,N',N'-tetramethylethane-1,2-diamine	$(CH_3)_2NCH_2CH_2N(CH_3)_2$
tn	trimethylenediamine propane-1,3-diamine	$H_2NCH_2CH_2CH_2NH_2$
tren	tris(2-aminoethyl)amine N,N-bis(2-aminoethyl)ethane-1,2-diamine	$H_2NCH_2CH_2N(CH_2CH_2NH_2)_2$
trien	triethylenetetramine N,N'-bis(2-aminoethyl)ethane-1,2-diamine	$HNCH_2CH_2NH_2$ $HNCH_2CH_2NH_2$
chxn	1,2-diaminocyclohexan cyclohexane-1,2-diamine	NH_2 NH_2
hmta	hexamethylenetetramine 1,3,5,7-tetraazatricyclo[[3,3,1,$1^{3,7}$]]decane	N N N N
Hthsc	thiosemicarbazide hydrazinecarbothioamide	$H_2N-C(=S)-NHNH_2$
depe	1,2-bis(diethylphosphino)ethane ethane-1,2-diylbis(diethylphosphine)	$(CH_3CH_2)_2PCH_2CH_2P(CH_2CH_3)_2$
diars	*o*-phenylenebis(dimethylarsine) 1,2-phenylenebis(dimethylarsine)	$As(CH_3)_2$ $As(CH_3)_2$
dppe	1,2-bis(diphenylphosphino)ethane ethane-1,2-diylbis(diphenylphosphine)	$Ph_2PCH_2CH_2PPh_2$
triphos	[2-[(diphenylphosphino)methyl]-2-methylpropane-1,3-diyl]bis(diphenylphosphine)	$Ph_2PCH_2C(CH_3)(CH_2PPh_2)_2$
hmpa	hexamethylphosphoric triamide	$(Me_2N)_3PO$
bpy	2,2'-bipyridine	N N

Bảng 1.6. *(tiếp theo)*

Viết tắt	Tên thông thường (tiếng Anh) Tên hệ thống (tiếng Anh)	Công thức cấu tạo
H_2dmg	dimethylglyoxime 2,3-butanedione dioxime	CH_3-C=NOH CH_3-C=NOH
dmso	dimethyl sulfoxide sulfinyldimethane	$(CH_3)_2SO$
phen	1,10-phenanthroline	N N
tu	thiourea	$(NH_2)_2C=S$
HEt_2dtc	diethyldithiocarbamic acid diethyldithiocarbamodithioic acid	HS-C-NEt_2 S
H_2mnt	maleonitriledithiol 2,3-dimercaptobut-2-enedinitrile	NC-C=C-CN HS SH
tcne	tetracyanoethylene ethenetetracarbonitrile	$(NC)_2C=C(CN)_2$
dabco	triethylenediamine 1,4-diazabicyclo[2,2,2]octane	N N
2,3,2-tet	1,4,8,11-tetraazaundecane N,N'-bis(2-aminoethyl)propane-1,3-diamine	$CH_2(CH_2NHCH_2CH_2NH_2)_2$
3,3,3-tet	1,5,9,13-tetraazatridecane N,N'-bis(3-aminopropyl)propane-1,3-diamine	$CH_2(CH_2NHCH_2CH_2CH_2NH_2)_2$
ur	urea	H_2N-CO-NH_2
dmf	dimethylformamide N,N-dimethylformamide	H-C=O NMe_2
	Schiff base	
H_2salen	bis(salicylidene)ethylenediamine 2,2'-[ethane-1,2- diylbis (nitrilomethylidine)]diphenol	-CH=NCH_2CH_2N=HC- OH HO
$H_2acacen$	bis(acetylacetone)ethylenediamine 4,4'-(ethane-1,2-diyldinitrilo)bis(pentan-2-one)	CH_3-C-CH_2-C-CH_3 H_3C-C-CH_2-C-CH_3 O N-CH_2CH_2-N O
$H_2salgly$	salicylideneglycine N-[(2-hydroxyphenyl)methylene]glycine	-CH=NCH_2COOH OH
H_2saltn	bis(salicylidene)-1,3-diaminopropane 2,2'-[propane-1,3-diylbis(nitrilo-methylidyne)]diphenol	-CH=$NCH_2CH_2CH_2N$=HC- OH HO
$H_2saldien$	bis(salicylidene)diethylenetriamine 2,2'-[iminobis(ethane-1,2-diylnitrilo-methylidyne)]diphenol	-CH=N $NHCH_2CH_2$ N=HC- OH CH_2CH_2 $NHCH_2CH_2$ HO
$H_2tsalen$	bis(2-mercaptobenzylidene)ethylenediamine 2,2'-[ethane-1,2-diylbis(nitrilomethylidyne)]dibenzenethiol	-CH=NCH_2CH_2N=HC- SH HS

Bảng 1.6. (*tiếp theo*)

Viết tắt	Tên thông thường (tiếng Anh) Tên hệ thống (tiếng Anh)	Công thức cấu tạo
	Macrocycles	
18-crown-6	1,4,7,10,13,16-hexaoxacyclooctadecane 1,4,7,10,13,16-hexaoxacyclooctadecane	
benzo-15-crown-5	2,3-benzo-1,4,7,10,13-pentaoxacyclopentadec-2-ene 2,3,5,6,8,9,11,12-octahydro-1,4,7,10,13-benzopentaoxacyclopentadecine	
cryptand 222	4,7,13,16,21,24-hexaoxa-1,10-diazabicyclo[8,8,8]hexacosane	
cryptand 211	4,7,13,18-tetraoxa-1,10-diazabicyclo[8,5,5]icosane 4,7,13,18-tetraoxa-1,10-diazabicyclo[8,5,5]icosane	
[12]ane S_4	1,4,7,10-tetrathiacyclododecane 1,4,7,10-tetrathiacyclododecane	

Khi gọi tên phức chất, tên của phối tử đặt trước tên của nguyên tử trung tâm theo thứ tự vần chữ cái không kể đến tên tiền tố chỉ số lượng phối tử (như đi, tri, tetra, ... trừ trường hợp chúng là bộ phận trong tên của phối tử) xem ví dụ 1 và 2. Cần chú ý là có hai loại tiền tố chỉ số lượng. Thông thường dùng đi, tri, ... khi có hai tiền tố chỉ số lượng liền nhau thì dùng bis, tris, ... như trong bảng 1.7 và trong các ví dụ 1 và 2.

Bảng 1.7. Tiền tố chỉ số lượng

Số lượng	Tiền tố	Số lượng	Tiền tố
1	Mono	7	Hepta (heptakis)
2	Đi (bis)	8	Octa (octakis)
3	Tri (tris)	9	Nono (nonakis)
4	Tetra (tetrakis)	10	Deca (decakis)
5	Penta (pentakis)	11	Undeca (undecakis)
6	Hexa (hexakis)	12	Dodeca (dodecakis)

Ví dụ:

1. $K_2[Pt(NCS)I_3]$: Kali triiođo(thioxianato)platinat(II) *tri* ở đây tiền tố chỉ số lượng phối tử I^-.

2. $Ca(I_3)_2$: Canxi bis(triiođua), tri ở đây là một phần tên của phối tử $[I_3]^-$

Tên của các phối tử thông thường được liệt kê ở bảng 1.8. Tên của các phối tử anion đều có tận cùng là -o. Nếu tên của anion tận cùng là -it, -at thì đổi thành -ito, -ato, riêng đối với ion halogenua thì đổi thành halo. Khi nguyên tử H là phối tử thì nó được coi là anion và được gọi là hidrido. Tên của các phối tử trung hòa và cation thì không phải biến đổi gì. H_2O và NH_3 khi là phối tử thì có tên tương ứng lả aqua và ammin. Tên của phối tử luôn được đặt trong dấu ngoặc, trừ một số trường hợp như aqua, ammin, cacbonyl (CO), ...

Bảng 1.8. Tên những phối tử vô cơ thường gặp theo IUPAC [1]

TT	Công thức	**Tên hệ thống** (tiếng Anh)	**Tên lựa chọn** (tiếng Anh)
1	N_2	(dinitrogen)	
2	P_4	(tetraphosphorus)	
3	As_4	(tetraarsenic)	
4	N^{3-}	nitrido	
5	P^{3-}	phosphido	
6	As^{3-}	arsenido	
7	$(N_2)^{2-}$	[dinitrido(2-)]	[hydrazido(4-)]
8	$(N_2)^{4-}$	[dinitrido(4-)]	azido
9	$(N_3)^-$	(trinitrido)	
10	$(P_2)^{2-}$	[diphosphido(2-)]	
11	$(CN)^-$	cyano	
12	$(NCO)^-$	(cyanato)	
13	$(NCS)^-$	(thiocyanato)	
14	$(NCSe)^-$	(selenocyanato)	
15	$(NCN)^-$	[carbodiimidato(2-)]	
16	NF_3	(trifluoroazane)	(nitrogen trifluoride)
17	NH_3	(azane)	ammine
18	PH_3	(phosphane)	(phosphine)
19	AsH_3	(arsane)	(arsine)
20	SbH_3	(stibane)	(stibibine)
21	$(NH)^{2-}$	azanediido	imido
22	$(NH_2)^-$	azanido	amido
23	$(PH)^{2-}$	phosphanediido	phosphinidene
24	$(PH_2)^-$	phosphanido	phosphino
25	$(SbH)^{2-}$	stibanediido	stibylene
26	$(SbH_2)^-$	stibanido	stibino
27	$(AsH)^{2-}$	arsanediido	arsinidene
28	$(AsH_2)^-$	arsanido	arsino
29	$(FN)^{2-}$	(fluoroazanediido)	(fluorimido)
30	$(ClHN)^-$	(chloroazanido)	(chloramido)
31	$(Cl_2N)^-$	(dichloroazanido)	(dichloramido)

Bảng 1.8. (*tiếp theo*)

TT	Công thức	Tên hệ thống (tiếng Anh)	Tên lựa chọn (tiếng Anh)
32	$(FP)^{2-}$	(fluorophosphanediido)	
33	$(F_2P)^-$	(difluorophosphanido)	(difluorophosphido) (phosphonous difluoridato)
34	CH_3NH_2	(methanamine)	(methylamine)
35	$(CH_3)_2NH$	(N-methylmethanamine)	(dimethylamine)
36	$(CH_3)_3N$	(N,N-dimethylmethanamine)	(trimethylamine)
37	CH_3PH_2	(methylphophane)	(methylphosphine)
38	$(CH_3)_2PH$	(dimethylphosphane)	(dimethylphosphine)
39	$(CH_3)_3P$	(trimethylphophane)	(trimethylphosphine)
40	$(CH_3N)^{2-}$	[methanaminato(2-)]	(methylimido)
41	$(CH_3NH)^-$	[methanaminato(1-)]	(methylamido)
42	$[(CH_3)_2N]^-$	(N-methylmethanaminato)	(dimethylamido)
43	$[(CH_3)_2P]^-$	(dimethylphosphanido)	(dimethylphosphino)
44	$(CH_3P)^{2-}$	(methylphosphanediido)	(methylphosphinidene)
45	$(CH_3PH)^-$	(methylphosphanido)	(methylphosphino)
46	HN=NH	(diazene)	(diimide), (diimine)
47	H_2NNH_2	(diazane)	(hydrazine)
48	HN_3	(hydrogen trinitride)	(hydrogen azide)
49	$(HN{=}N)^-$	(diazenido)	(diiminido)
50	$(HNN)^{3-}$	(diazanetriido)	[hydrazido(3-)]
51	$(H_2NN)^{2-}$	(diazane-1,1-diido)	[hydrazido(2-)-N,N]
52	$(HN\text{-}NH)^{2-}$	(diazane-1,2-diido)	[hydrazido(2-)-N,N']
53	$(H_2N\text{-}NH)^-$	(diazanido)	(hydrazido)
54	HP=PH	(diphosphene)	
55	$H_2P\text{-}PH_2$	(diphosphane	
56	$(HP{=}P)^-$	(diphosphenido)	
57	$(H_2P\text{-}P)^{2-}$	(diphosphane-1,1-diido)	
58	$(HP\text{-}PH)^{2-}$	(diphosphane-1,2-diido)	
59	$(H_2PPH)^-$	(diphosphanido)	
60	HAs=AsH	(diarsene)	
61	H_2AsAsH_2	(diarsane)	
62	$(HAsAs)^{3-}$	(diarsanetriido)	
63	$(H_2AsAs)^{2-}$	(diarsane-1,1-diido)	
64	$(CH_3AsH)^-$	(methylarsanido)	(methylarsino)
65	$(CH_3As)^{2-}$	(methylarsanediido)	(methylarsinidene)
66	H_2NOH	(hydroxyazane)	(hydroxylamine)
67	$(HNOH)^-$	(hydroxylaminato-?N)	(hydroxylamido)
68	$(H_2NO)^-$	(hydroxylaminato-?O)	(hydroxylamido)
69	$(HNO)^{2-}$	[hydroxylaminato(2-)]	(hydroxylimido)
70	$(PO_3)^{3-}$	[trioxophosphato(3-)]	[phosphito(3-)]

Bảng 1.8. (tiếp theo)

TT	Công thức	Tên hệ thống (tiếng Anh)	Tên lựa chọn (tiếng Anh)
71	$(HPO_2)^{2-}$	[(hydridodioxophosphato(2-)]	[phosphonito(2-)]
72	$(H_2PO)^{-}$	[dihydridooxophosphato(1-)]	(phosphonito)
73	$(AsO_3)^{3-}$	[trioxoarsenato(3-)]	[(arsenito(3-)]
74	$(HAsO_2)^{2-}$	[hydridodioxoarsenato(2-)]	[(arsenito(2-)]
75	$(H_2AsO)^{-}$	[dihydridooxoarsenato(1-)]	(arsinito)
76	$(PO_4)^{3-}$	[tetraoxophosphato(3-)]	[phosphato(3-)]
77	$(HPO_3)^{2-}$	[hydridotrioxophosphato(2-)]	[phosphonato(2-)]
78	$(H_2PO_2)^{-}$	[dihydridodioxophosphato(1-)]	(phosphinato)
79	$(AsO_4)^{3-}$	[tetraoxoarsenato(3-)]	[arsenato(3-)]
80	$(HAsO_3)^{2-}$	[hydridotrioxoarsenato(3-)]	[arsonato(2-)
81	$(H_2AsO_2)^{-}$	[dihydridodioxoarsenato(1-)]	arsinato
82	$(P_2O_7)^{4-}$	[μ-oxo-hexaoxodiphosphato(4-)]	[diphosphato(4-)]
83	$(C_6H_5N_2)^{-}$	(phenyldiazenido)	(phenylazo)
84	$(NO_2)^{-}$	[dioxonitrato(1-)] [dioxonitrato(1-)]	nitrito-O nitrito-N, nitro
85	$(NO_3)^{-}$	[trioxonitrato(1-)]	nitrato
86	NO	(nitrogen monoxide)	nitrosyl
87	NS	(nitrogen monosulfide)	thionitrosyl
88	N_2O	(dinitrogen oxide)	
89	$(N_2O_2)^{2-}$	[dioxodinitrato(N-N)(2-)]	hyponitrito
90	O_2	(dioxygen)	oxygen
91	S_8	(octasulfur	
92	O^{2-}	oxido	oxo
93	S^{2-}	sulfido	thio, thioxo
94	Se^{2-}	selenido	selenoxo
95	Te^{2-}	tellurido	telluroxo
96	$(O_2)^{2-}$	[dioxido(2-)]	peroxo, peroxy
97	$(O_2)^{-}$	[dioxido(1-)]	hyperoxo, superoxido
98	$(O_3)^{-}$	[trioxido(1-)]	ozonido
99	$(S_2)^{2-}$	[disulfido(2-)]	(dithio)
100	$(S_5)^{2-}$	[pentasulfido(2-)] (pentasulfane-1,5-diido)	
101	$(Se_2)^{-}$	[diselenido(2-)]	(diseleno)
102	$(Te_2)^{2-}$	[ditellurido(2-)]	(ditelluro)
103	H_2O		aqua
104	H_2S	(sulfane)	(hydrogen sulfide)
105	H_2Se	(selane)	(hydrogen selenide)
106	H_2Te	(tellane)	(hydrogen telluride)
107	$(OH)^{-}$	hydroxido	hydroxo, hydroxy
108	$(SH)^{-}$	sulfanido, (hydrogensulfido)	

Bảng 1.8. (tiếp theo)

TT	Công thức	Tên hệ thống (tiếng Anh)	Tên lựa chọn (tiếng Anh)
109	$(SeH)^-$	selanido, (hydrogenselenido)	selenyl
110	$(TeH)^-$	tellanido, (hydrogentellurido)	telluryl
111	H_2O_2		(hydrogen peroxide)
112	H_2S_2	(disulfane)	(hydrogen disulfide)
113	H_2Se_2	(diselane)	(hydrogen diselenide)
114	H_2S_5	(pentasulfane)	(hydrogen pentasulfide)
115	$(HO_2)^-$		(hydrogenperoxo), (hydroperoxy)
116	$(HS_2)^-$	(disulfanido)	(hydrogendisulfido), (hydrodisulfido)
117	$(HS_5)^-$	(pentasulfanido)	(hydrogenpentasulfido)
118	$(CH_3O)^-$	(methanolato)	methoxo, methoxy
119	$(C_2H_5O)^-$	(ethanolato)	ethoxo, ethoxy
120	$(C_3H_7O)^-$	(1-propanolato)	propoxido, propoxy
121	$(C_4H_9O)^-$	(1-butanolato)	butoxido, butoxy
122	$(C_5H_{11}O)^-$	(1-pentanolato)	(pentyloxido), pentoxy
123	$(C_{12}H_{25}O)^-$	(1-dodecanolato)	(dodecyloxido), (dodecyloxy)
124	$(CH_3S)^-$	(methanethiolato)	(methylthio)
125	$(C_2H_5S)^-$	(ethanethiolato)	
126	$(C_2H_4ClO)^-$	(2-chloroethanolato)	
127	$(C_6H_5O)^-$	(phenolato)	phenoxido, phenoxy
128	$(C_6H_5S)^-$	(benzenethiolato)	(phenylthio)
129	$[C_6H_4(NO_2)O]^-$	(4-nitrophenolato)	
130	CO	(carbon monoxide)	carbonyl
131	CS	(carbon monosulfide)	(thiocarbonyl), (carbonothioyl)
132	$(C_2O_4)^{2-}$	(ethanedioato)	(oxalato)
133	$(HCO_2)^-$	(methanoato)	(formato)
134	$(CH_3CO_2)^-$	(ethanoato)	(acetato)
135	$(CH_3CH_2CO_2)^-$	(propanoato)	(propionato)
136	$(SO_2)^{2-}$	[dioxosulfato(2-)]	[sulfoxylato(2-)]
137	$(SO_3)^{2-}$	[trioxosulfato(2-)]	[sulfito(2-)]
138	$(HSO_3)^-$	[hydrogentrioxosulfato(1-)]	(hydrogensulfito)
139	$(SeO_2)^{2-}$	[dioxoselenato(2-)]	[selenoxylato(2-)]
140	$(S_2O_2)^{2-}$	[dioxothiosulfato(2-)]	[thiosulfito(2-)
141	$(S_2O_3)^{2-}$	[trioxothiosulfato(2-)]	[thiosulfato(2-)]
142	$(SO_4)^{2-}$	[tetraoxosulfato(2-)]	[sulfato(2-)]
143	$(S_2O_6)^{2-}$	[hexaoxodisulfato(S-S)(2-)]	[dithionato(2-)]
144	$(S_2O_7)^{2-}$	[μ-oxo-hexaoxodisulfato(2-)]	[disulfato(2-)]
145	$(TeO_6)^{6-}$	[hexaoxotellurato(6-)]	orthotellurato
146	Br_2	[dibromine]	
147	F^-		fluoro

Bảng 1.8. (tiếp theo)

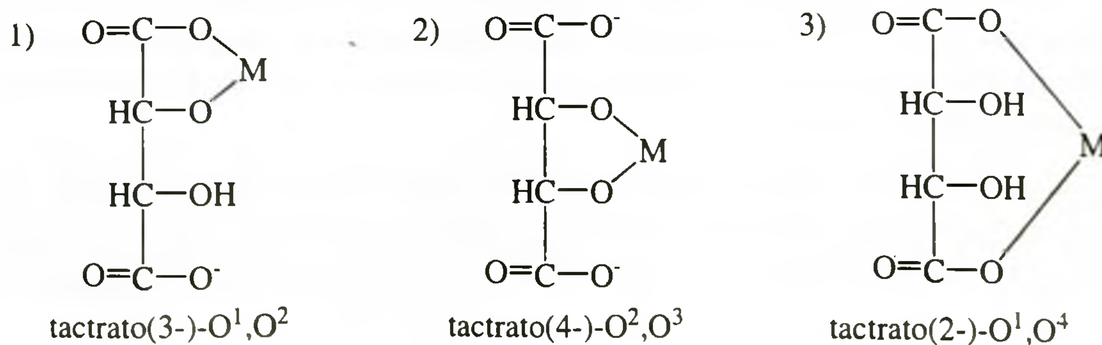
TT	Công thức	Tên hệ thống (tiếng Anh)	Tên lựa chọn (tiếng Anh)
148	Cl^-		chloro
149	$(I_3)^-$		[triido(1-)]
150	$[ClF_2]^-$	[difluorochlorato(1-)]	
151	$[IF_4]^-$	[tetrafluoroiodato(1-)	
152	$[IF_6]^-$	[hexafluoroiodato(1-)]	
153	$(ClO)^-$	(oxochlorato(1-)]	hypochlorito
154	$(ClO_2)^-$	[dioxochlorato(1-)]	chlorito
155	$(ClO_3)^-$	[trioxochlorato(1-)]	chlorato
156	$(ClO_4)^-$	[tetraoxochlorato(1-)]	perchlorato
157	$(IO_5)^{3-}$	[pentaoxoidato(3-)]	
158	$(IO_6)^{5-}$	[hexaoxoiodato(5-)]	
159	$(I_2O_9)^{4-}$	[μ-oxo-octaoxodiiodato(4-)]	

Tên của cầu phối trí trung hòa hoặc cation được kết thúc bằng tên nguyên tử trung tâm cùng với điện tích của ion phức (số Arập trong dấu ngoặc) hoặc trạng thái oxi hóa của nguyên tử trung tâm (dùng số La Mã trong dấu ngoặc). Tên của cầu phối trí là anion thì phải biến đổi tên của nguyên tử trung tâm bằng cách dùng thêm đuôi "at". Sau đây là một số ví dụ gọi tên phức chất đơn nhân. Thí dụ:

Ví dụ:

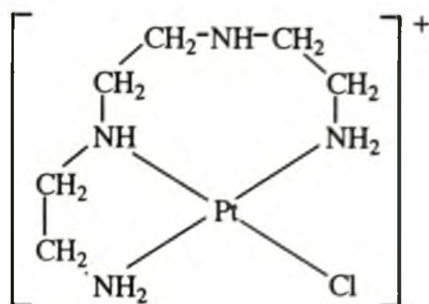
3. $[CuCl_2\{OC(NH_2)_2\}_2]$ — Điclorobis(ure) đồng(II)
4. $[PtCl_2(NH_3)_2]$ — Điclorođiammin platin(II)
5. $[Co(NH_3)_6]Cl_3$ — Hexaammin coban(III) clorua
6. $[CoCl(NH_3)_5]Cl_2$ — Pentaammincloro coban(2+) clorua
7. $K[PtCl_3NH_3]$ — Kali ammintricloro platinat(1-)

Đối với một số phối tử có nhiều nguyên tử cho, khi tạo phức, người ta cần chỉ rõ nguyên tử nào là nguyên tử cho. Thí dụ: phối tử nitrito (NO_2) có thể liên kết với nguyên tử trung tâm qua nguyên tử O hoặc qua nguyên tử N. Trong những trường hợp đơn giản như vậy, để chỉ nguyên tử cho dùng kí hiệu nguyên tố in nghiêng đặt sau gạch nối với tên của phối tử. Trong trường hợp phức tạp hơn thì cần dùng số Arập để ở góc trên bên phải kí hiệu của nguyên tử cho. Ví dụ:

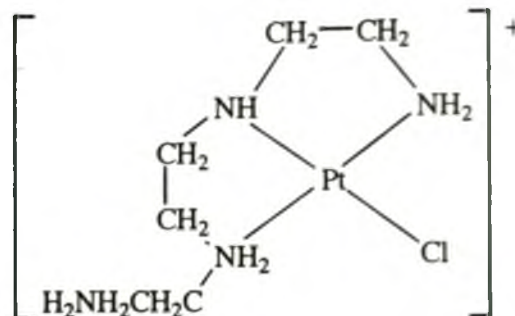


1) tactrato(3-)-O^1,O^2 2) tactrato(4-)-O^2,O^3 3) tactrato(2-)-O^1,O^4

Trong những trường hợp phức tạp hơn, để chỉ các nguyên tử cho ở các nhóm nguyên tử không mang các chỉ số vị trí như trong danh pháp hữu cơ, người ta dùng chữ κ (Kappa) đặt ngay trước kí hiệu nguyên tử cho và sau dấu gạch nối với tên phối tử, thí dụ:



[N,N'-bis(2-amino-κN-etyl)etan -1,2-diamin-κN] cloroplatin(II)



[N-(amino-κN-etyl)-N'-(2-aminoetyl) -etan-1,2-diamin-κ^2-N,N'] cloroplatin(II)

1.3.4. Phối tử kinh điển và không kinh điển

Xét theo bản chất liên kết giữa phối tử và ion trung tâm, người ta chia phối tử thành hai loại: phối tử kinh điển và phối tử không kinh điển.

Phối tử kinh điển là những phối tử chỉ đơn thuần cho cặp electron để tạo liên kết phối trí với tất cả các loại axit Liuyt (H^+, ion kim loại chuyển tiếp, phân tử thiếu electron). Thí dụ NH_3, H_2O, anion gốc axit, amin... Chúng được gọi là phối tử loại σ-cho (cho electron tạo liên kết σ với nguyên tử trung tâm).

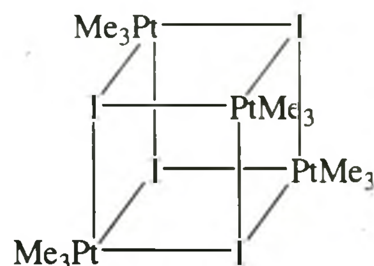
Phối tử không kinh điển, còn gọi là phối tử π-nhận hoặc phối tử π-axit (π-acid ligand) như CO, PF_3, ... chúng tạo thành liên kết phối trí hầu như chỉ với kim loại chuyển tiếp. Sự tạo thành liên kết đó là do tính chất đặc biệt của cả kim loại và phối tử. Kim loại có obitan d có thể sử dụng để tạo liên kết, còn phối tử thì không những có khả năng cho mà còn có các obitan có khả năng nhận electron.

Sự khác biệt giữa phối tử kinh điển và phối tử không kinh điển có thể thấy được qua các thí dụ sau: cả NR_3 và PR_3 đều thể hiện tính bazơ đối với H^+, nhưng P có các obitan d trống ở mức năng lượng thấp nên có thể nhận thêm electron, còn ở N thì obitan 3d thấp nhất cũng ở mức năng lượng quá cao không dùng được. NR_3 là phối tử kinh điển còn PR_3 là phối tử không kinh điển. Lực bazơ của cacbon oxit, CO, với H^+ yếu, hầu như không đo được, vậy mà nó tạo phức với tất cả các kim loại chuyển tiếp, CO là phối tử không kinh điển.

Nhiều khía cạnh liên quan đến các phối tử, nhất là phối tử kinh điển đã được xem xét ở các mục trên. Dưới đây, sau khi giới thiệu loại phối tử ankyl thuộc loại σ-cho tương tự như các phối tử kinh điển, sẽ xem xét chủ yếu các phối tử không kinh điển.

Phối tử σ-cho loại ankyl

Hợp chất chứa liên kết kim loại – cacbon được gọi là hợp chất cơ kim. Sau phát minh ra hợp chất kẽm akyl của Frankland vào năm 1849, đã có rất nhiều cố gắng điều chế ankyl của các kim loại chuyển tiếp nhưng đều không thành công. Mãi đến năm 1907, Pop và Peachy mới cô lập được hợp chất bền có công thức $(Me_3PtI)_4$ mà gần 50 năm sau đó người ta mới xác định được nó là phức chất cơ kim có cấu trúc như ở hình 1.31. Và cũng đến thời gian đó, người ta mới điều chế được các phức cơ kim khác chứa phối tử ankyl đồng thời với các phối tử khác như η-C_5H_5 (Cp) và CO hoặc PR_3. Thí dụ (η-C_5H_5)$Mo(CO)_3CH_3$, (η-$C_5H_5Fe(CO)_2CH_3$, *cis*-$PtMe_2(Pet_3)_2$, *trans*-$PtMe_2(Pet_3)_2$.

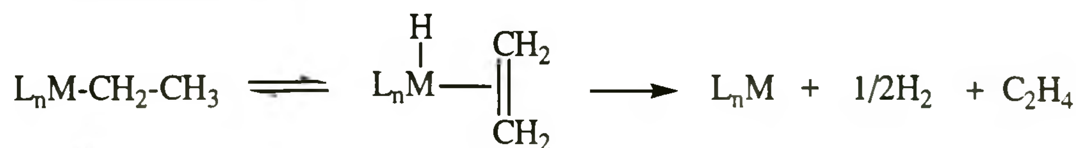


Hình 1.31. Cấu trúc của phức cơ kim $(Me_3PtI)_4$. Bốn nguyên tử Pt chiếm bốn đỉnh của hình tứ diện, bốn nguyên tử I đóng vai trò phối tử mũ (xem mục 1.3.1.). Pt phối trí 6.

Để hiểu vì sao các ankyl kim loại chuyển tiếp không bền, hãy xét các dữ kiện thực nghiệm sau:

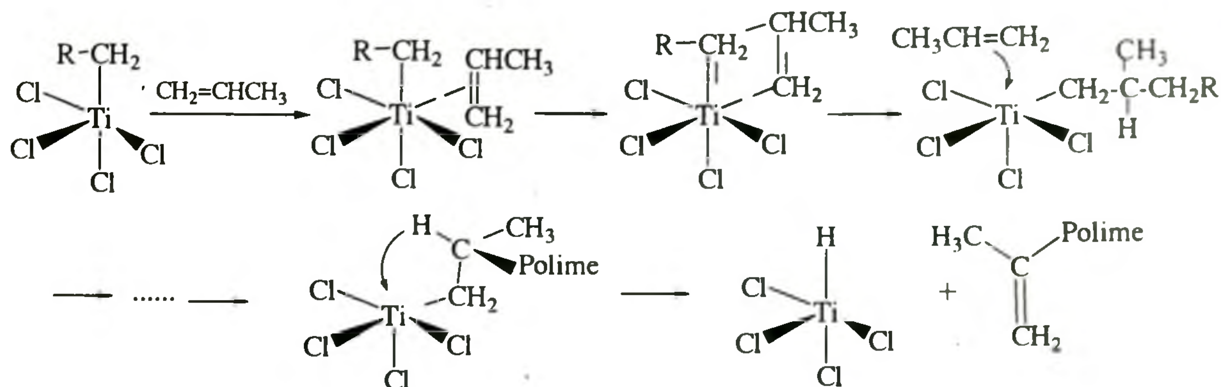
Năng lượng liên kết M–C đối với kim loại chuyển tiếp là 120 – 160 kJ/mol cũng gần như tương đương với kim loại không chuyển tiếp.

$PbMe_4$ là hợp chất bền vững (t_S = 200°C), còn $TiMe_4$ chỉ bền ở nhiệt độ dưới –50°C mặc dù năng lượng liên kết Pb–C là 167,4 kJ/mol còn của liên kết Ti–C là 259,4 kJ/mol. Nếu chuyển $TiMe_4$ thành phức bão hòa phối trí $TiMe_4$bipy thì độ bền tăng rõ rệt, nó bền tới 15°C. Người ta cho rằng chính sự có mặt những obitan trống ở kim loại chuyển tiếp có thể sử dụng cho phản ứng phân hủy là nguyên nhân dẫn tới sự kém bền của ankyl kim loại chuyển tiếp. Thực tế, sự không bền của ankyl kim loại chuyển tiếp như $(C_2H_5)_2Fe$ chẳng hạn, là do sự chuyển H-β và sự phân hủy giải phóng anken và hiđro, thí dụ:



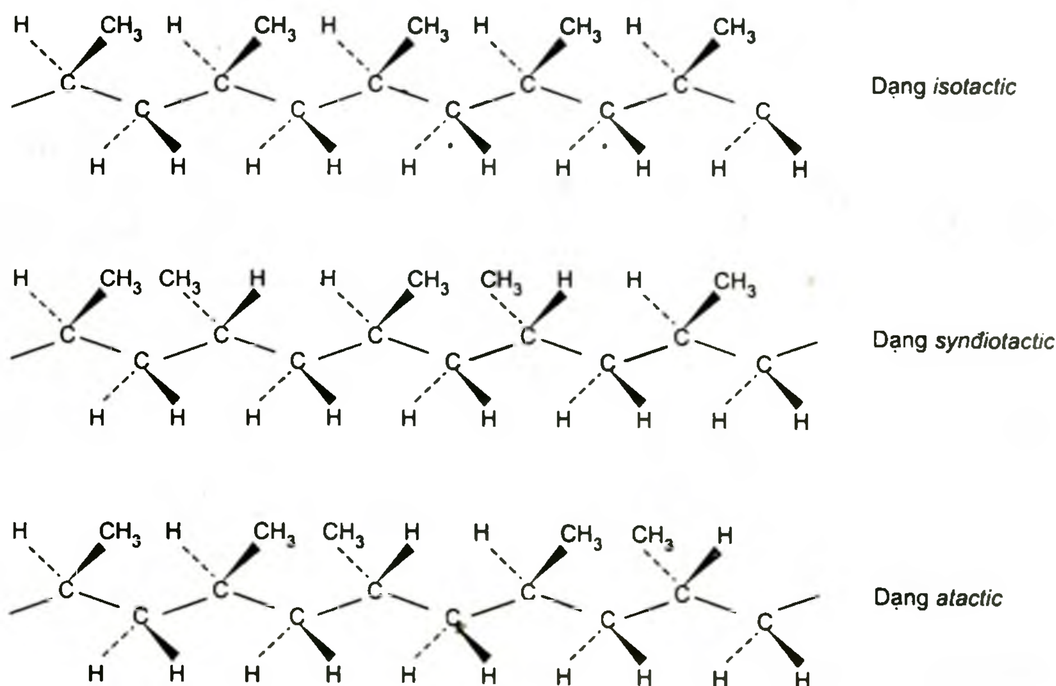
Các phối tử như CO, Cp, PR_3 chiếm các chỗ phối trí của kim loại, ngăn cản phản ứng chuyển hiđrua do đó làm ổn định các phức ankyl. Các phối tử chứa các nhóm ankyl hoặc aryl lớn hoặc không có $H_β$ cũng tạo phức bền. Chẳng hạn như $Cr(CH_2SiMe_3)_4$; Os(*o*-$MeC_6H_4)_4$.

Chính sự tạo thành phức ankyl không bền và sự chuyển H_β từ phối tử đến ion trung tâm đã giải thích vai trò của xúc tác Zigle-Nata ($TiCl_4$-$Al(C_2H_5)_3$) trong phản ứng trùng hợp điều hòa lập thể anken ở nhiệt độ và áp suất thường như sơ đồ ở hình 1.32.



Hình 1.32. Cơ chế sự trùng hợp anken nhờ xúc tác Zigle-Nata.

Hình 1.33 mô tả cấu trúc các dạng điều hoà lập thể và không điều hoà lập thể của polipropilen $\left[\underset{|}{CH}-CH_2 \right]_n$ với nhánh CH_3



Hình 1.33. Cấu trúc điều hoà lập thể: *isotactric* và *syndiotactic*.
Cấu trúc không điều hoà lập thể: *atactic*.

Sở dĩ trùng hợp với xúc tác $TiCl_4$-$Al(C_2H_5)_3$ tạo ra được polime điều hoà lập thể là do cả monome và mạch polime đều phối trí với Ti(IV) và sự phát triển mạch polime xảy ra trong cầu phối trí theo một sự phân bố không gian xác định. Vì thế gọi là *trùng hợp phối trí*. Do phát minh và phát triển loại xúc tác điều hoà lập thể mà K. Ziegler (Đức) và G. Natta (Ytalia) đã được nhận giải Noben hoá học năm 1963.

Polime thu được nhờ trùng hợp gốc hoặc trùng hợp ion thường không có cấu trúc điều hoà lập thể. Các phân tử polime không thể sắp xếp khít khao với nhau do đó polime có tỉ khối thấp và độ bền không cao. Khi dùng xúc tác Zigle-Nata người ta thu được các polianken có cấu trúc điều hoà lập thể. Các phân tử *polime điều hoà lập thể* sắp xếp khít khao với nhau làm cho lực liên kết giữa chúng được tăng cường. Chúng được gọi là *polianken mật độ cao*. Biểu hiện rõ ràng là chúng không còn trong suốt như polianken mật độ thấp. Đồng thời độ bền cơ lí cũng được nâng cao.

Phức chất litiankyl cuprat được ứng dụng rộng rãi trong tổng hợp hữu cơ, đặc biệt để tạo liên kết C – C từ dẫn xuất halogen, thí dụ:



$$LiCuR_2 + R'–X \longrightarrow R–R' + LiX + CuR$$

Litiankyl cuprat được điều chế bằng tác dụng của CuI hoặc MeCu với LiR trong ete:



$$CuI + 2LiR \xrightarrow{ete} LiCuR_2 + LiI$$

Litiankyl cuprat được dùng ở dạng dung dịch trong ete, tùy thuộc vào bản chất ete và vào tỉ lệ Cu và LiR mà trong dung dịch còn các tiểu phân khác nữa, chẳng hạn có cân bằng sau:



$$LiCuMe_2 + MeLi \rightleftharpoons Li_2Cu.Me_3$$

Vì thế cũng giống như hợp chất cơ magie, việc xác định bản chất của ankylliti cuprat gặp nhiều khó khăn. Trong một số trường hợp, có những tiểu phân cấu trúc phẳng như $[Cu(mes)_2]^-$, $\{Cu[C(SiMe_3)_3]_2\}$. Trong các trường hợp khác thấy có những phức chất như $[Lu_2Li_2(C_6H_4CH_2NMe_2)_2]$, hoặc những phức chất chứa chùm 5 nguyên tử kim loại.

1.3.5. Phối tử σ-cho/π-nhận

Các phối tử kinh điển cho cặp electron để tạo liên kết với nguyên tử trung tâm. Đặc điểm chung của các phối tử không kinh điển là có obitan trống có thể nhận electron để tạo liên kết π với nguyên tử trung tâm, chúng được gọi là phối tử π-nhận (hay phối tử π-axit). Phức chất tạo ra được gọi là *phức chất-π*. Có những phối tử π-nhận như CO cho cặp electron chưa chia để tạo liên kết σ với nguyên tử trung tâm. Chúng được gọi là các phối tử loại σ-cho/π-nhận. Lại có những phối tử dùng các electron π của mình để tạo liên kết σ với nguyên tử trung tâm (như etilen). Chúng được xếp vào loại phối tử σ-π-cho/π-nhận. Sau đây sẽ lần lượt xét hai loại đó.

Các phối tử σ-cho/π-nhận thường gặp là cacbon monoxit, isoxianua, các

photphin, asin, stibin, sunfua, nitơ monoxit, pyridin, 2,2'-bipyridin, 1,10-phenantrolin và một số phối tử chứa nhóm 1,2-đithioxeton hoặc 1,2-đithiolen. Chúng có thể tạo thành các phức chất đồng phối tử (homoleptic) như $[Cr(CO)_6]$, $[Ni(PF_3)_4]$, $[Mn(CNR)_6]^+$, $[Vphen_3]^+$, hoặc các phức không đồng phối tử (mixed complexes) như $[Co(CO)_3NO]$, $[Ph_3PFe(CO)_4]$, $[Fe(CN)_5CO]^{3-}$, $[Mo(CO)_5I]^-$, $[Ni\{S_2C_2(CN)_2\}_2]^{2-}$, ...

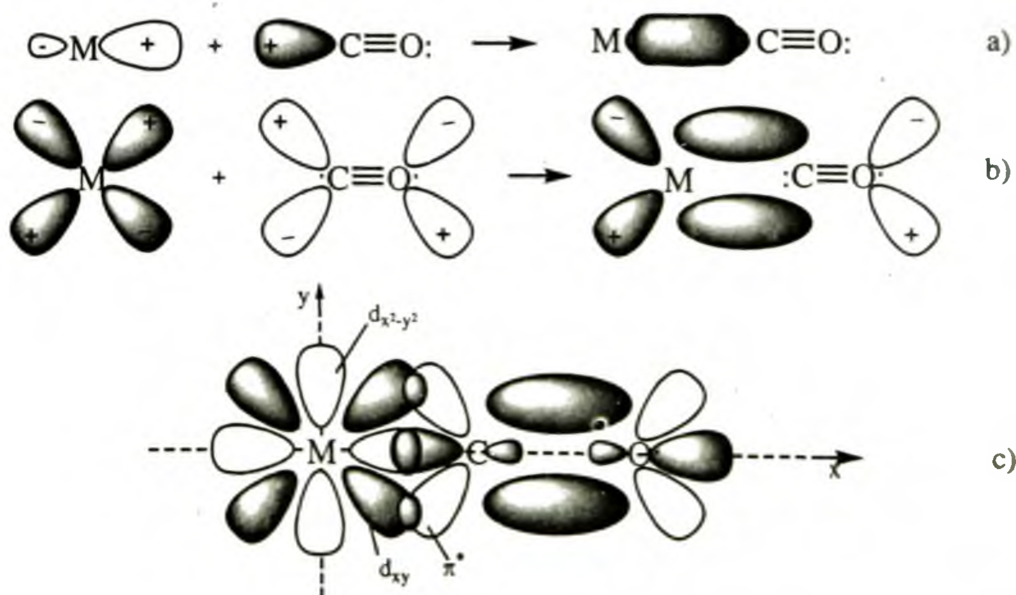
Các tính chất đặc trưng của phối tử loại này là khả năng làm ổn định trạng thái oxi hóa dương thấp, hoặc bằng không hoặc âm của nguyên tử kim loại. Đặc tính này là do ngoài cặp electron chưa chia, các phối tử này còn có các obitan π trống. Obitan trống này nhận electron từ các obitan đã điền của kim loại để tạo liên kết π phụ thêm vào liên kết σ hình thành từ cặp electron chưa chia. Nhờ vậy mà mật độ electron cao vốn có ở nguyên tử kim loại với trạng thái oxi hóa thấp được giải tỏa (san sẻ bớt) tới phối tử. Hãy xét các trường hợp cụ thể sau đây:

Cacbon monoxit, CO

Liên kết giữa CO và nguyên tử kim loại có thể được diễn tả như sau:

i) Nguyên tử C của CO dùng cặp electron chưa chia để tạo liên kết cho - σ với nguyên tử kim loại (hình 1.34.a). Như thế electron dồn về phía kim loại. Nguyên tử kim loại với trạng thái oxi hóa thấp không thể chấp nhận mật độ electron cao nên có xu hướng đẩy lại phía phối tử. Điều đó xảy ra được chỉ khi phối tử có khả năng tiếp nhận electron.

ii) Obitan d_π (hoặc obitan lai hóa dp_π của nguyên tử kim loại xen phủ với obitan π^* trống của phân tử CO, tạo ra liên kết π. Như thế electron lại chuyển từ kim loại sang phối tử, vì thế liên kết π loại này được gọi là liên kết π-nhận (hình 1.34.b).



Hình 1.34. a- Sự xen phủ các obitan σ của C và M tạo liên kết σ (C → M); b- Sự xen phủ obitan π* trống của CO với dπ của M tạo liên kết nhận - π (M → C); c- Sơ đồ liên kết của CO với kim loại trong phức cacbonyl.

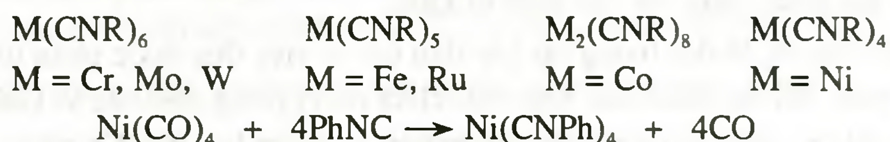
Như vậy liên kết giữa CO với nguyên tử kim loại là liên kết bội (hình 1.34c), nó gồm một liên kết σ-cho và một liên kết π-nhận (liên kết này đôi khi được gọi là liên kết "cho nhận ngược"). Việc tạo thành liên kết cho nhận ngược làm bền thêm liên kết M–C và làm yếu liên kết C≡O. Các số liệu về độ dài liên kết M–C ở phức cacbonyl còn tương đối ít, tuy nhiên nó cũng phù hợp với bậc liên kết giữa 1 và 2. Chẳng hạn độ dài liên kết M–C giảm khoảng 15 – 30 pm so với liên kết đơn. Còn độ dài liên kết C–O tăng lên khoảng 2,2 pm. Trên phổ dao động, tần số ν_{CO} thường giảm khoảng 50 – 400 cm^{-1} so với ν_{CO} của CO tự do. Mômen lưỡng cực của liên kết M–C rất nhỏ, vào khoảng 0,5D. Chứng tỏ ở liên kết này CO không chỉ cho electron mà còn nhận lại electron từ kim loại (liên kết ngược). Các số liệu về góc liên kết cũng cho thấy nhóm M–C–O trong phức cacbonyl đơn nhân (ở đó CO không phải là phối tử cầu nối) là thẳng hàng.

Các phối tử loại σ-cho/π-nhận tương tự CO gồm có RNC, N_2, CS, NO và NS. Liên kết giữa chúng với kim loại cũng tương tự như đã xét trong trường hợp CO.

Isoxianua (isonitril) RNC

Trong hóa học hữu cơ, hợp chất loại R–C≡N được gọi là nitril, loại R–N≡C được gọi là iso nitril (trong hoá học phức chất còn gọi là isoxianua). So với CO thì R–N≡C thuộc loại σ-cho tốt hơn nhưng là loại π-nhận kém hơn. Mặt khác, isoxianua không nhất thiết luôn là phối tử loại π-nhận. Chẳng hạn, đối với ion kim loại ở trạng thái oxi hóa cao, isoxianua tạo phức chỉ bởi liên kết σ-cho. Sở dĩ có sự khác nhau như vậy là do CO là bazơ Liuyt yếu nên để tạo phức bền cần phối hợp cả liên kết σ-cho và π-nhận. Còn isoxianua là bazơ Liuyt mạnh hơn nên tạo được liên kết σ-cho bền với ion kim loại hóa trị cao là những axit Liuyt mạnh.

Thí dụ về phức isoxianua



$M(CNR)_6$	$M(CNR)_5$	$M_2(CNR)_8$	$M(CNR)_4$
M = Cr, Mo, W	M = Fe, Ru	M = Co	M = Ni

$$Ni(CO)_4 + 4PhNC \longrightarrow Ni(CNPh)_4 + 4CO$$

Cần chú ý rằng ion xianua, CN^-, tuy là đồng electron với CO và isoxianua, nhưng khả năng tạo liên kết π-nhận rất kém (do nó mang sẵn điện tích âm). Vì vậy, nó giống với anion halogenua. Trong một số trường hợp, ion xianua làm tăng đáng kể độ bền của phức chất với kim loại ở trạng thái oxi hóa thấp. Chẳng hạn, nó hòa tan được AgI



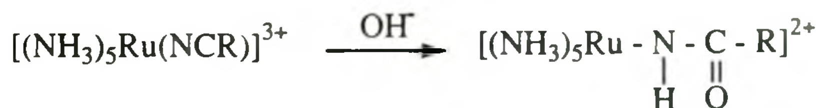
$$AgI + 2CN^- \longrightarrow [Ag(CN)_2]^- + I^- \quad lgK = 4,4\ (20°C)$$

Khác với CN^-, nitril R–C≡N tạo phức với kim loại theo ba kiểu: qua N, qua C và qua liên kết ba C≡N. Nhưng nói chung thường là liên kết yếu. Vì thế phức nitril thường được dùng làm sản phẩm trung gian trong tổng hợp các phức chất khác. Thí dụ:



$$PdCl_2 + 2PhCN \rightarrow [(PhCN)_2PdCl_2] \xrightarrow{olephin} [(PhCN)(Ole)PdCl_2]$$

Khi phối trí với ion kim loại, mật độ electron ở C của nitril giảm đi nên nó dễ tham gia vào các phản ứng với tác nhân nucleophin. Thí dụ:



$$[(NH_3)_5Ru(NCR)]^{3+} \xrightarrow{OH^-} [(NH_3)_5Ru-N(H)-C(=O)-R]^{2+}$$

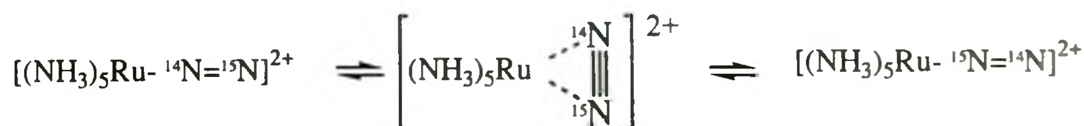


$$(MeCN)_2ReCl_4 + 2PhNH_2 \rightarrow (PhNHCMe{=}NH)_2ReCl_4$$

Nitơ (N_2)

Mặc dù N_2 là đẳng electron với CO và RCN nhưng nó rất trơ. Phức chất chứa nitơ đầu tiên $[Ru(NH_3)_5(N_2)]^{2+}$ được phát hiện vào năm 1965. Kết quả phân tích nhiễu xạ tia X cho thấy góc Ru–N–N bằng 178,3°C và độ dài liên kết $M–N_2$ ngắn hơn so với liên kết đơn M–N. Liên kết giữa nitơ và kim loại trong nhóm thẳng hàng M–N–N cũng có bản chất gồm liên kết σ-cho và π-nhận nhưng khả năng σ-cho là kém bền hơn nhiều.

Kết quả nghiên cứu phổ IR của phức chứa nhóm $Ru–{}^{14}N{\equiv}{}^{15}N$ và $Ru–{}^{15}N{\equiv}{}^{14}N$ cho thấy hai dạng đó chuyển đổi được cho nhau trong một cân bằng. Người ta cho rằng sự chuyển đổi đó xảy ra qua dạng phức chất không bền mà liên kết với Ru không theo đường thẳng mà theo kiểu ba tâm:



Trong khi NO và RNC có thể hình thành các phức đồng phối tử. Chẳng hạn, $M(CO)_n$, thì N_2 chỉ có thể hình thành các phức không đồng phối tử (phức hỗn tạp) nghĩa là N_2 chỉ tạo phức cùng với các phối tử khác.

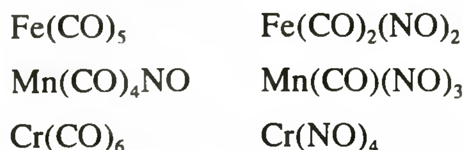
Phức chất chứa N_2 là đối tượng rất hấp dẫn bởi vì việc đưa được phân tử N_2 vào cầu phối trí và biến đổi nó thành các hợp chất chứa nitơ (giống như các vi sinh vật cố định đạm từ N_2 không khí) là có ý nghĩa thực tiễn vô cùng lớn lao. Chình vì thế, rất nhiều công trình nghiên cứu đã được tiến hành và người ta cũng đã tổng hợp được phức chất chứa nitơ của khá nhiều kim loại:

-	Ti	-	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	-	-
-	Zr	-	Mo		Ru	Rh	-	-	-
-	-	-	W	Re	Os	Ir	-	-	-

Rất nhiều phức chất chứa N_2 đã được tổng quan ở tài liệu. Tuy nhiên phối tử N_2 ở các phức chất đó thường dễ bị đẩy ra bởi các phối tử khác, mặt khác việc khử nó, chẳng hạn thành NH_3 rồi đẩy ra và thay thế tiếp bằng N_2 còn gặp khá nhiều khó khăn. Vì thế, vấn đề dùng phức chất với N_2 như là một xúc tác để cố định đạm còn chưa thực hiện được ở quy mô lớn.

Phối tử NO

Phân tử NO có nhiều điểm tương tự CO trừ một điểm là NO có nhiều hơn CO một electron, electron này ở obitan π^*. Vì thế khác với CO, NO được coi là phối tử cho ba electron. Thực tế là hai nhóm NO có thể thay cho ba nhóm CO như trong thí dụ sau:



$Fe(CO)_5$	$Fe(CO)_2(NO)_2$
$Mn(CO)_4NO$	$Mn(CO)(NO)_3$
$Cr(CO)_6$	$Cr(NO)_4$

Trong phức chất, nhóm NO phối trí với kim loại qua nguyên tử N. Tùy thuộc vào bản chất của nguyên tử trung tâm và các phối tử khác mà nhóm NO biểu hiện gần như là dạng trung hòa (NO) hoặc dạng NO^+, $(:N{\equiv}O:)^+$ với góc MNO gần như bằng 180^o hoặc NO^- (N=O) với góc MNO khoảng $120\text{-}140^o$.

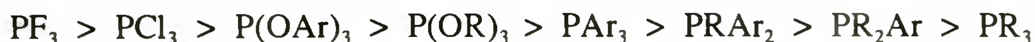
Người ta mới chỉ biết một phức đồng phối tử NO là $Cr(NO)_4$ nhưng các phức tạp phối tử (chứa NO và các phối tử khác) thì có rất nhiều. Chẳng hạn kali nitropruxit $K_2[Fe(CN)_5NO]$ từ lâu đã được sử dụng trong điều trị bệnh tim mạch.

Phối tử loại photpho hóa trị ba (PX_3)

Các hợp chất loại PX_3 (và cả AsX_3, SbX_3, SX_2 và SeX_2) với X là các nhóm hút electron như Ph, OR, Cl hoặc F là những phối tử quan trọng thuộc loại σ-cho/π-nhận. PF_3 hình thành nhiều phức chất tương tự như CO, chẳng hạn $Ni(PF_3)_4$, $Cr(PF_3)_6$.

Liên kết giữa PX_3 với kim loại cũng tương tự CO với kim loại. Liên kết π-nhận ở đó là do P dùng obitan d trống để nhận electron từ obitan d đã điền của kim loại. Ở các phối tử loại PR_3 (R = Me, Et hoặc Bu nhóm đẩy electron) liên kết σ-cho $P \rightarrow M$ đóng vai trò quan trọng, còn liên kết π-nhận $P \leftarrow M$ thì hầu như không đáng kể. Ngược lại, ở PF_3 thì liên kết π-nhận $P_{d\pi} \leftarrow M_{d\pi}$ lại là chủ yếu.

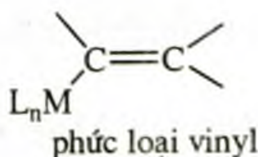
Khả năng nhận electron π từ kim loại giảm theo trật tự sau:



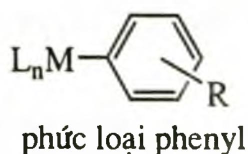
$$PF_3 > PCl_3 > P(OAr)_3 > P(OR)_3 > PAr_3 > PRAr_2 > PR_2Ar > PR_3$$

Phối tử σ-cho/π-nhận loại ankenyl, phenyl và ankinyl

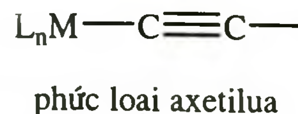
Người ta đã điều chế được nhiều hợp chất cơ kim và phức cơ kim chứa nhóm ankenyl (vinyl), nhóm aryl (phenyl) và nhóm ankinyl (axetilua):



phức loại vinyl



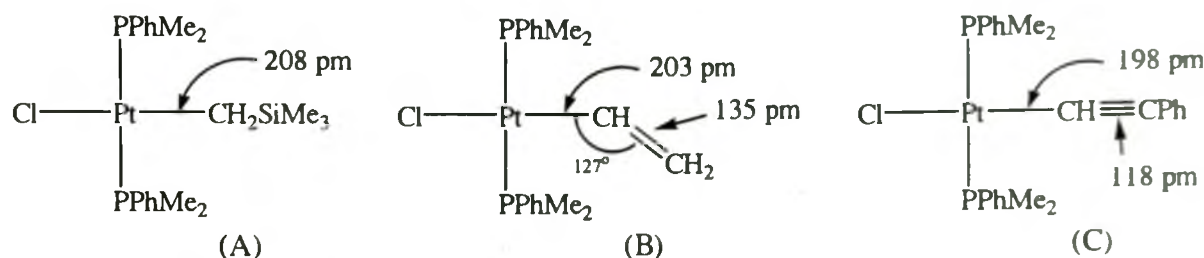
phức loại phenyl



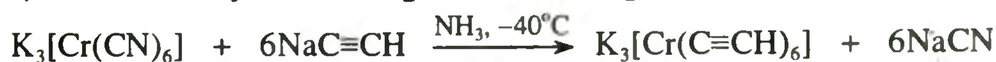
phức loại axetilua

Ngoài liên kết σ-cho giữa $M \leftarrow C$ người ta đã chứng minh rằng có sự chuyển electron từ obitan của kim loại tới obitan π^* của phối tử, chẳng hạn độ dài liên kết

Pt–C ở các phức cơ kim công thức B và C đều giảm nhiều so với độ dài liên kết đơn Pt–C trong phức chất ở công thức A:



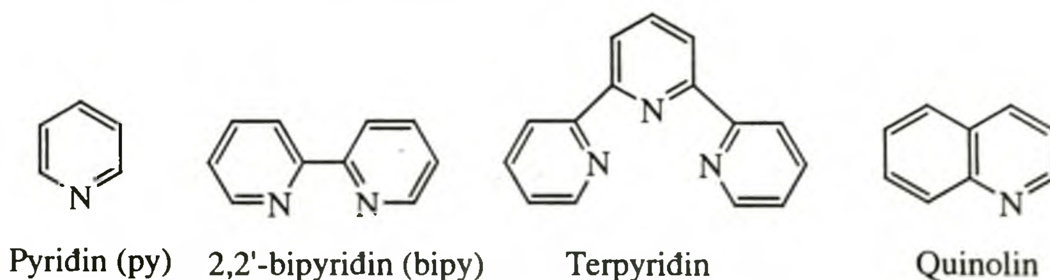
Việc R–C≡C⁻ thay thế dễ dàng cho CN⁻ chứng tỏ có sự tương tự giữa chúng:



$$K_3[Cr(CN)_6] + 6NaC{\equiv}CH \xrightarrow{NH_3,\ -40^{\circ}C} K_3[Cr(C{\equiv}CH)_6] + 6NaCN$$

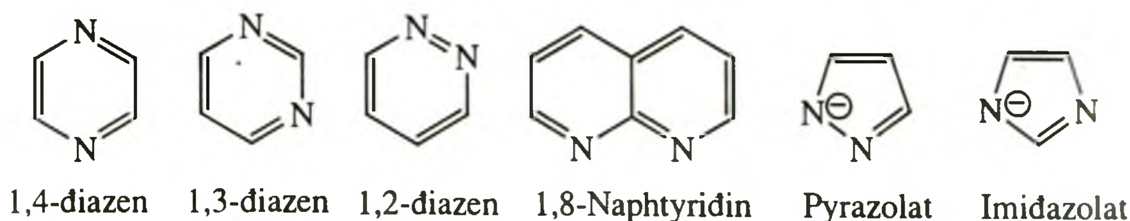
Phối tử σ-cho/π-nhận loại amin dị vòng thơm

Ta biết rằng lực bazơ Liuyt của pyridin nhỏ hơn của các amin béo như các ankylamin chẳng hạn. Tuy vậy, nói chung pyridin lại tạo phức chất bền hơn. Người ta cho rằng ở các phối tử chứa nhân pyridin (C_5H_5N), ngoài liên kết σ-cho N→M tạo thành từ đôi electron chưa chia của N, còn có liên kết π-nhận do obitan π^* của vòng thơm nhận electron d từ kim loại. Các phối tử σ-cho/π-nhận loại dị vòng thơm gồm có các phối tử chứa nhân pyridin như:



Pyriđin (py) 2,2'-bipyriđin (bipy) Terpyriđin Quinolin

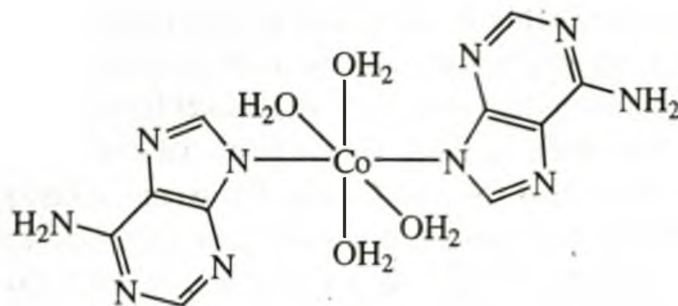
Các phối tử diazen như:



1,4-điazen 1,3-điazen 1,2-điazen 1,8-Naphtyriđin Pyrazolat Imiđazolat

Trong số các amin dị vòng kể trên, 2,2'-bipyriđin và terpyriđin thường đóng vai trò là phối tử khép vòng.

Phức chất với các bazơ nuleotit cũng được chú trọng nghiên cứu vì bazơ này có mặt trong axit nucleic. Chẳng hạn phức của Co với purin có công thức như ở hình 1.35. Tác dụng kìm hãm tế bào ung thư của cisplatin là do Pt(II) đã tạo phức với bazơ nucleotit có mặt trong axit nucleic.



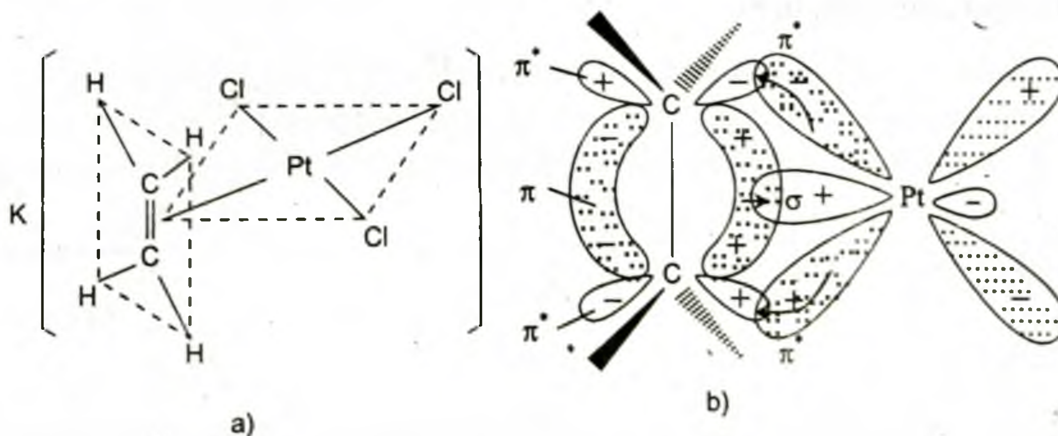
Hình 1.35. Adenin phối trí với Co qua nguyên tử N ở nhân imidazole.

1.3.6. Phối tử cho σ,π-cho/π-nhận

Có những phối tử liên kết với kim loại bằng cách cho electron π vào obitan trống của kim loại để tạo ra liên kết σ và nhận electron từ kim loại về obitan π (phản liên kết) trống của mình để hình thành liên kết π-nhận. Chúng được sắp xếp vào loại phối tử cho σ,π-cho/π-nhận

Phối tử anken (phối tử loại olephin)

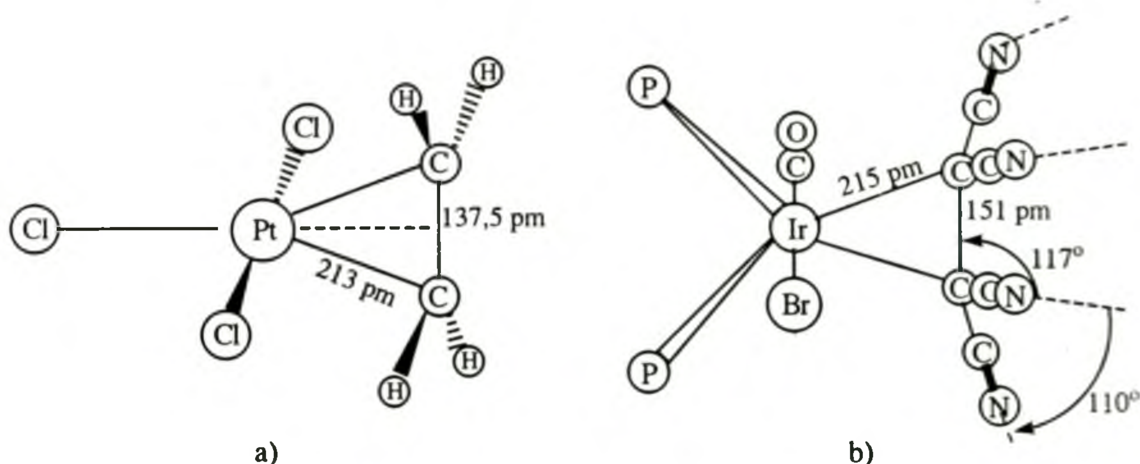
Phức olephin đầu tiên và cũng là hợp chất cơ kim loại chuyển tiếp được biết sớm nhất là $K[Pt(C_2H_4)Cl_3]$ do W.C. Zeise (Xayze) dược sỹ người Đan Mạch, tìm ra năm 1827, nhưng mãi tới những năm năm mươi của thế kỉ XX người ta mới hiểu rõ cấu trúc của nó. Ở phức này, phân tử etilen nằm vuông góc với mặt phẳng phối trí của Pt tại trung điểm của liên kết C=C hình 1.36.a. Mối liên kết giữa Pt và C_2H_4 được mô tả ở hình 1.36.b. Ở đó, xảy ra sự xen phủ giữa obitan phân tử π liên kết có electron của C_2H_4 với obitan lai hoá dsp^2 trống của Pt(II) tạo thành liên kết σ, π-cho và sự xen phủ giữa obitan phân tử π^* trống của C_2H_4 với obitan nguyên tử 5d có electron của Pt(II) tạo thành liên kết π-nhận.



Hình 1.36. a- Cấu trúc muối Xayze; b- Liên kết platin – etilen.

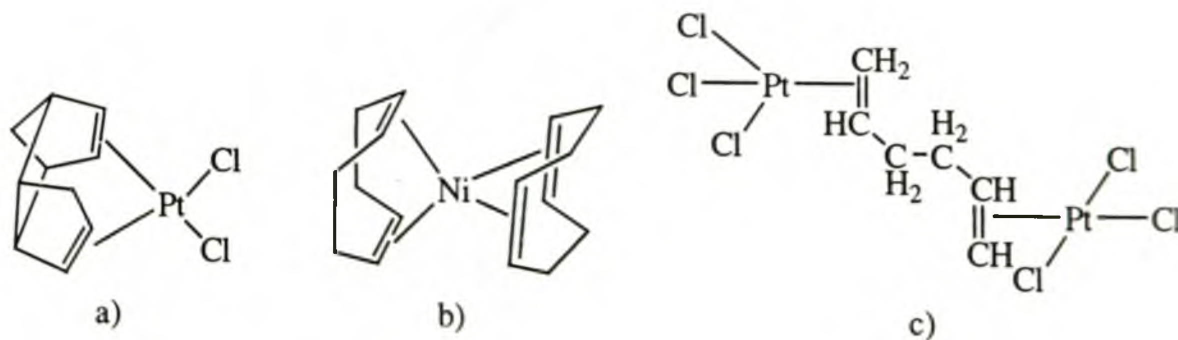
Ở muối Xayze, etilen thể hiện dung lượng phối trí một vì nó chỉ chiếm một vị trí trong cầu phối trí vuông phẳng của Pt(II). Tuy nhiên, thực chất thì liên kết giữa nó

với Pt là liên kết ba tâm, nghĩa là etilen liên kết với platin qua cả hai nguyên tử C, một phân tử etilen đóng góp hai tâm vào liên kết ba tâm giữa nó với Pt. Người ta dùng kí hiệu η^2 để chỉ điều đó. Quan điểm về liên kết ba tâm như vậy có sự phù hợp với kết quả nghiên cứu nhiễu xạ tia X. Cụ thể là độ dài liên kết C–C ở etilen phối trí với Pt(II) là 137,5 pm còn ở $(NC)_2C{=}C(CN)_2$ tetraxiano etilen phối trí là 151 pm, nghĩa là gần như độ dài của liên kết đơn C–C (154 pm). Góc hóa trị CCH ở etilen phối trí và CCC ở tetraxiano etilen cũng không còn là 120° (lai hóa sp^2) mà giảm xuống còn 110 – 117° (hình 1.37). Điều đó chứng tỏ C ở olephin phối trí đã mang một phần đặc tính lai hóa sp^3.



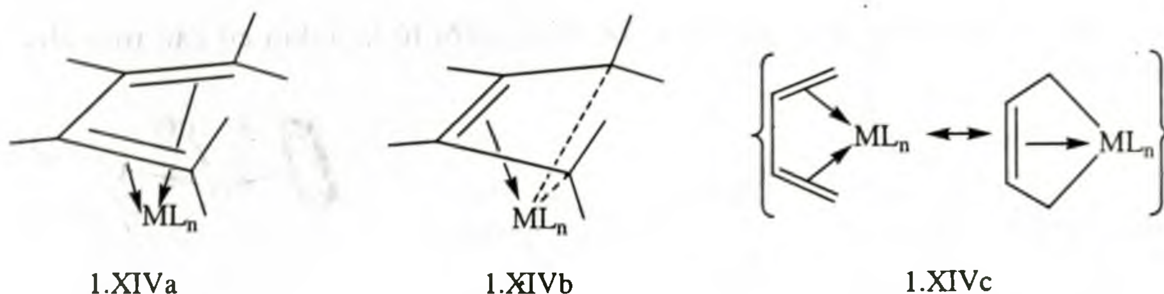
Hình 1.37. a- Liên kết ba tâm ở ion $[PtCl_3C_2H_4]^-$;
b- Liên kết ba tâm ở phức $[IrBr(CO)\{(NC)_2C{=}C(CN)_2\}(PPh_3)_2]$.

Khi trong phân tử có nhiều liên kết đôi cô lập (không liên hợp) chúng có thể liên kết với cùng một nguyên tử kim loại hoặc đóng vai trò cầu nối giữa hai nguyên tử kim loại (hình 1.38a, b, c).

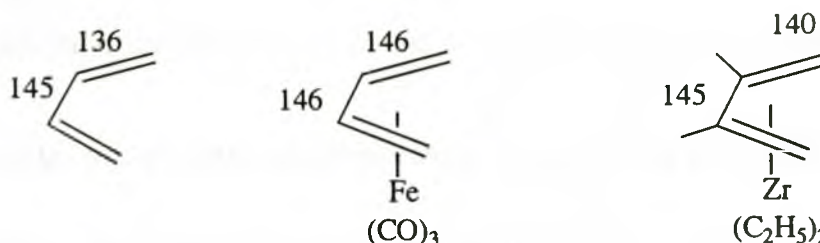


Hình 1.38. a- Phức η^4-$C_{10}H_{12}PtCl_2$; b- Phức $Ni(cod)_2$; c- Phức cầu nối đien.

Khi hai liên kết đôi liên hợp cùng liên kết với kim loại thì tương tác giữa chúng trở lên phức tạp hơn nhiều. Chẳng hạn như trường hợp buta -1,3-đien (gọi tắt là butađien) có thể tạo liên kết theo hai kiểu như công thức 1.XIVa và 1.XIVb:



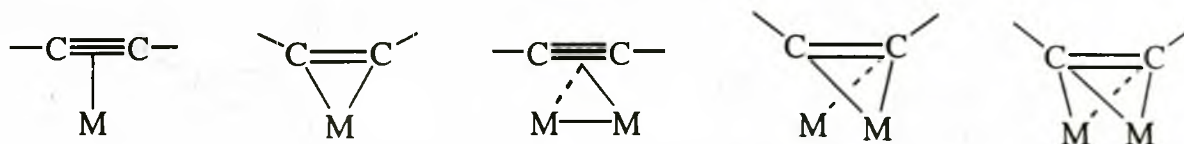
Độ dài liên kết (pm) ở butađien tự do và phối trí xác định được như sau:



Để giải thích sự giống nhau về độ dài liên kết C–C ở butađien phối trí, người ta cho rằng cả hai công thức giới hạn 1.XIVa và 1.XIVb ở trên đều góp phần vào cấu trúc cộng hưởng của phức chất như biểu diễn ở công thức 1.XIVc.

Phối tử ankin

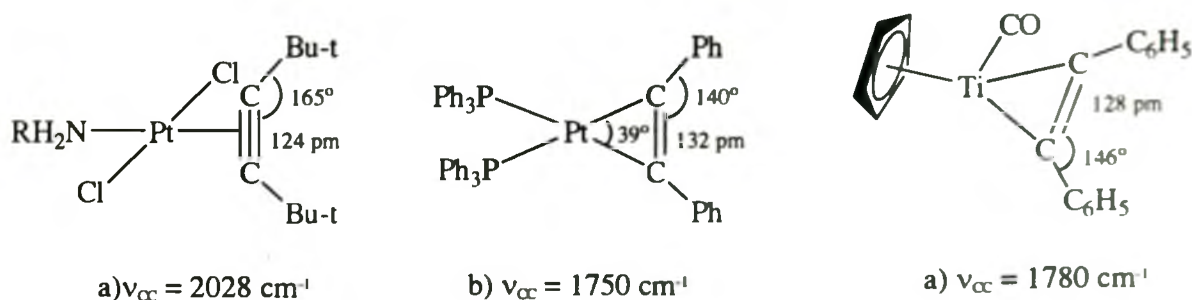
Về mặt lý thuyết, khi ankin tạo phức với kim loại thì có thể tạo thành các kiểu phối trí như sau:



Dựa vào độ dài liên kết C–C và tần số dao động hoá trị của nó, người ta có thể xác định được sự phối trí được thực hiện theo kiểu nào. Ở các hợp chất hữu cơ bình thường, độ dài liên kết và tần số dao động hoá trị (ν) của các liên kết C–C như sau:

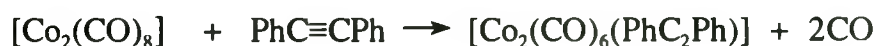
Liên kết	C—C	C═C (aren)	C═C (anken)	—C≡C— (ankin)
d_{C-C} (pm)	154	139	134	120
ν (cm^{-1})	1000 – 1100	1500 – 1600	1620 – 1680	2150 – 2250

Một số phức chất điều chế được khi dùng phối tử là ankin có cấu trúc như ở hình 1.39.



Hình 1.39. Độ dài liên kết và tần số $\nu_{c\text{-}c}$ của một vài phức chất ankin.

Khi cho ankin phản ứng với phức cacbonyl người ta thu được các phức ankin, thí dụ:

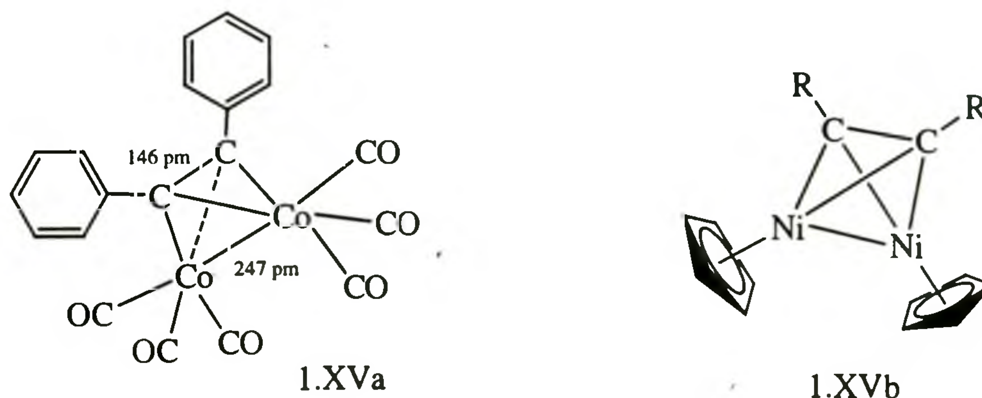


$$[Co_2(CO)_8] + PhC{\equiv}CPh \longrightarrow [Co_2(CO)_6(PhC_2Ph)] + 2CO$$

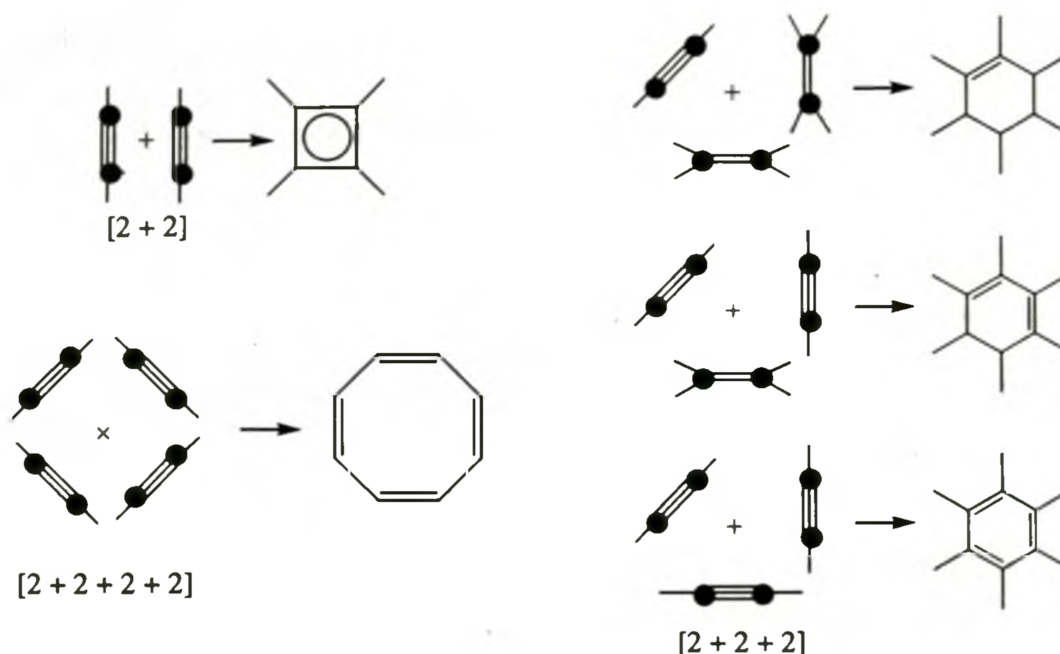


$$[CpNi(CO)]_2 + RC{\equiv}CR \longrightarrow [(Cp)_2Ni_2(RC_2R)] + 2CO$$

Độ dài liên kết C–C ở các phức đó là vào khoảng 146 pm, các dữ kiện khác cho thấy PhC_2Ph và RC_2R trong hai phức trên đóng vai trò cầu nối cho phức chùm hai nhân như mô tả ở các công thức 1.XVa và 1.XVb:



Sự tạo phức của ankin với kim loại có ý nghĩa quan trọng trong tổng hợp hữu cơ. Nhờ sự hình thành sản phẩm trung gian là phức của kim loại với ankin mà người ta đã thực hiện được các kiểu cộng đóng vòng [2+2], [2+2+2] và [2+2+2+2] như mô tả ở hình 1.40.

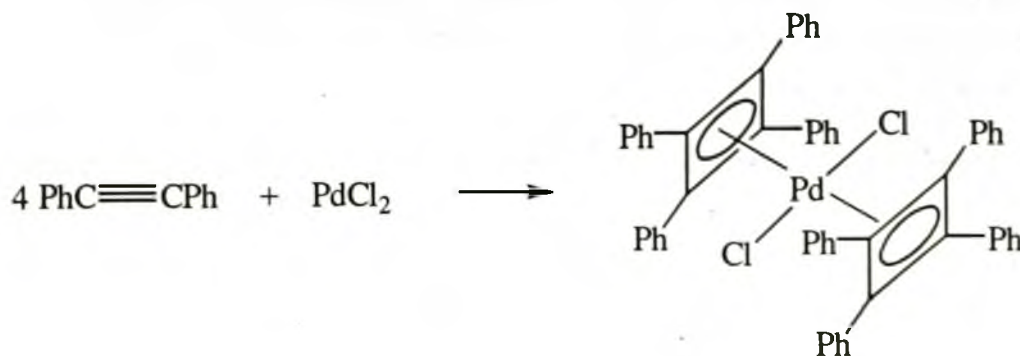


Hình 1.40. Các phản ứng đóng vòng với ankin nhờ xúc tác phức chất.

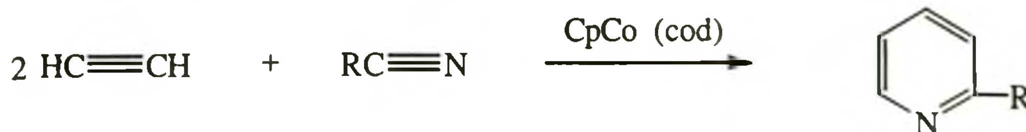
Để thấy rõ vai trò xúc tác của phức ankin hãy xem xét một số ví dụ sau đây.

- Tạo vòng xiclobuta-1,3-đien.

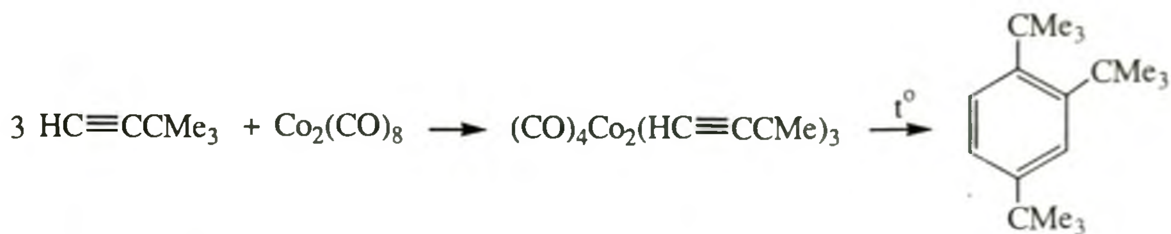
Vòng xiclobutan-1,3-đien thuộc loại **phản thơm**, không bền, khó điều chế bằng phương pháp thông thường nhưng lại dễ dàng tạo được nhờ phản ứng đóng vòng 2+2 của ankin:

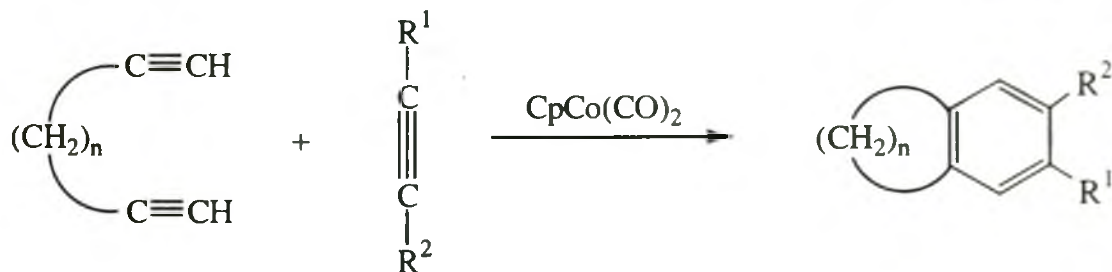


- Tạo dị vòng loại pyridin

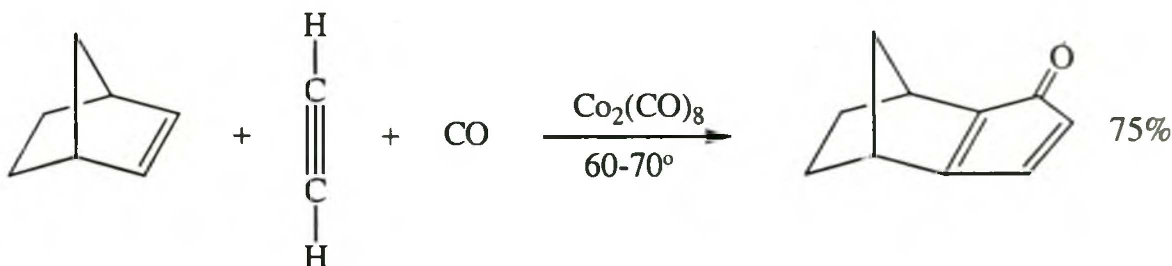


- Điều chế các ankyl benzen với nhiều nhóm ankyl lớn:



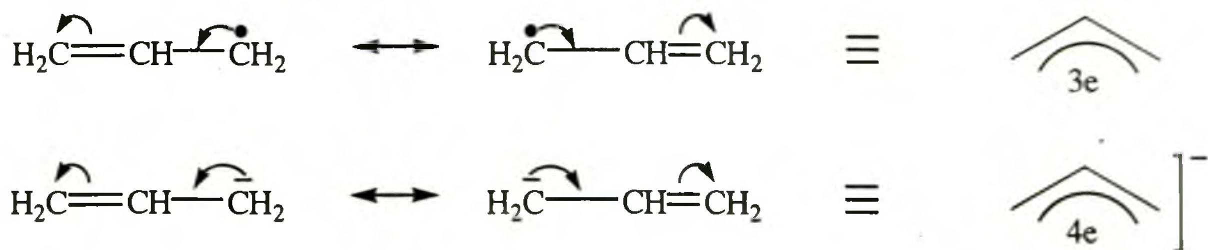


- Thực hiện phản ứng cộng nucleophin vào liên kết C≡C mở ra con đường tổng hợp nhiều hợp chất đa vòng phức tạp:

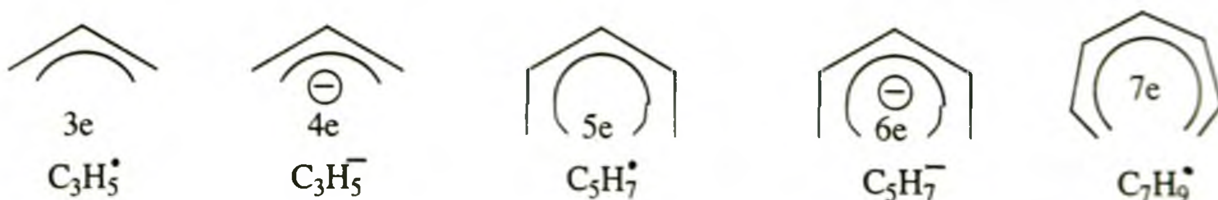


Phối tử loại anlyl (allyl)

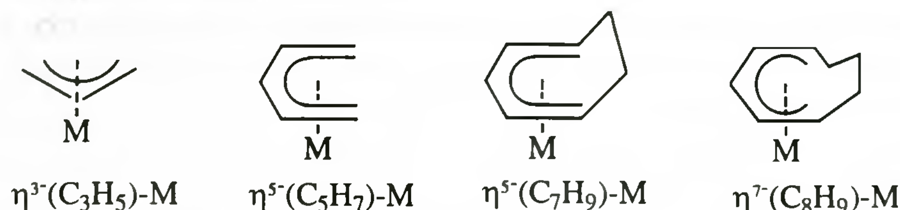
Như đã biết khi liên kết π ở cách obitan p đúng một liên kết thì xảy ra sự liên hợp π-p. Kết quả của sự liên hợp π - p là mật độ electron được giải toả đều ở cả ba nguyên tử ở hệ liên hợp anlyl:



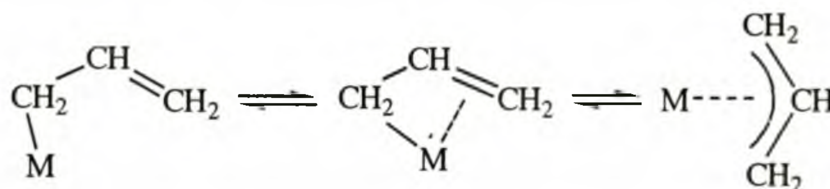
Các tiểu phân trung hoà hoặc mang điện tích âm loại anlyl đóng vai trò phối tử được liệt kê dưới đây:



Liên kết của chúng với kim loại thường được biểu diễn như sau:



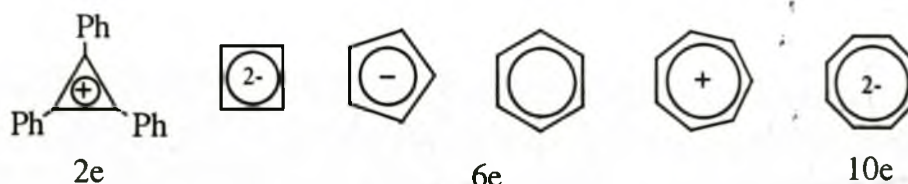
Cách biểu diễn như trên chưa hoàn toàn tương ứng với bản chất liên kết giữa các phối tử loại anlyl với kim loại. Chẳng hạn ở phức chất anlylic có thể có sự chuyển hoá giữa các cấu trúc mà phối tử anlyl thuộc loại η^1 hoặc η^3 như sau:



Các dữ kiện về cộng hưởng từ hạt nhân cũng cho thấy nguyên tử kim loại không liên kết cố định với một nguyên tử C nào trong hệ liên hợp của nhóm anlyl.

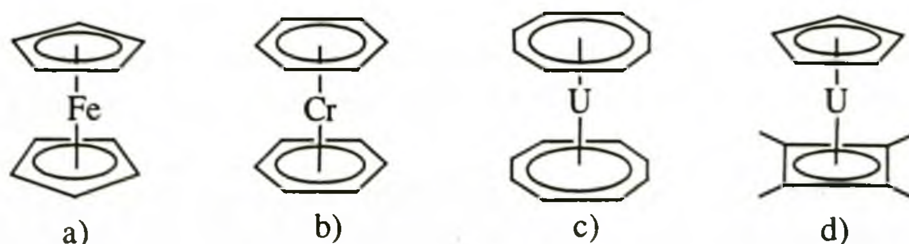
Phối tử vòng thơm

Một vòng thơm phải thoả mãn đồng thời các điều kiện sau: vòng có cấu tạo phẳng; có liên hợp kín; số electron tham gia liên hợp là 4n + 2 (n = 0, 1, 2, ...). Các vòng thơm đơn giản được liệt kê dưới đây:



Phức chất chứa phối tử vòng thơm được tìm ra đầu tiên là $Fe(C_5H_5)_2$ với tên thông thường là feroxen (ferocene). Cùng với C_5H_5 , các phối tử vòng thơm khác như C_6H_6 và C_8H_8 là rất phổ biến; C_4H_4, C_7H_7 cũng thường gặp, còn C_3H_3 thì rất hiếm gặp.

Nhiều phức chất chứa vòng thơm ở dạng "bánh kẹp" với nghĩa là nguyên tử kim loại được kẹp giữa hai vòng thơm nằm song song với nhau, hai vòng thơm đó có thể là giống nhau hoặc khác nhau, thí dụ như ở hình 1.41.

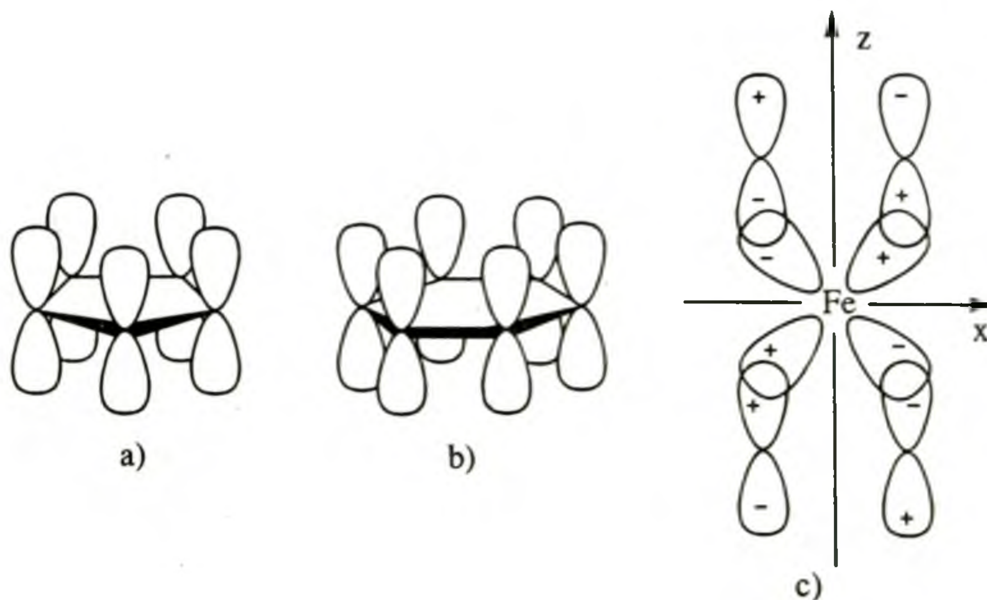


Hình 1.41. Cấu trúc của các phức với phối tử vòng thơm: a) $(\eta^5\text{-}C_5H_5)_2Fe$; b) $(\eta^6\text{-}C_6H_6)_2Cr$; c) $(\eta^8\text{-}C_8H_8)_2U$; d) $(\eta^4\text{-}C_4H_4)$ $(\eta^5\text{-}C_5H_5)Co$.

Tuy nhiên, cũng có nhiều hợp chất chứa chỉ một vòng thơm cùng với các phối tử khác như CO, RNC, R_3P, ... Thí dụ, [η-$C_5H_5Mn(CO)_3$], [η-$C_5H_5Fe(CO)_2Cl$]. Vì các phức trên đều là trung hoà (không mang điện tích) nên khi tính số electron để đơn giản có thể coi cả vòng thơm lẫn nguyên tử kim loại là trung hoà vì thế phối tử C_5H_5 coi như đóng góp 5 electron, C_6H_6 đóng góp 6 electron. Chẳng hạn tổng số electron ở phức [(η-$C_5H_5)_2Fe$] là 2 × 5 + 8 = 18. Nếu coi phối tử là $C_5H_5^-$ thì nó đã cho ra 6 electron còn ion trung tâm là Fe^{2+}, nên tổng số electron vẫn là 18.

Bản chất liên kết giữa vòng thơm và nguyên tử kim loại ở các phức bánh kẹp đã được sáng tỏ sau hàng loạt nghiên cứu thực nghiệm và lý thuyết. Người ta thường mô tả một cách định tính như sau:

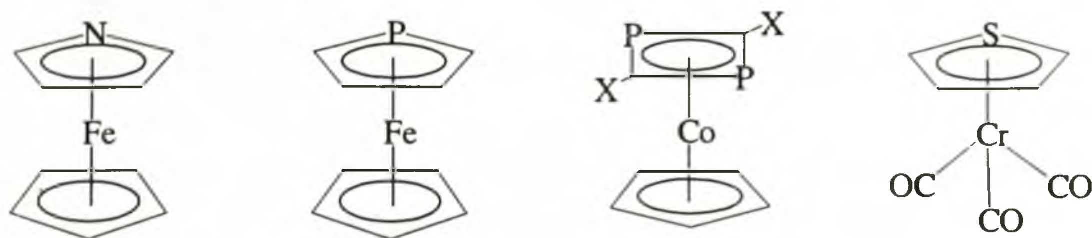
Các obitan p ở xiclopentađienyl và ở benzen đều có trục song song với nhau và vuông góc với mặt phẳng phân tử hình 1.42a và 1.42b. Sự tổ hợp 5 obitan p ở xiclopentađienyl dẫn tới 5 obitan π gồm 1 obitan π liên kết mạnh, 2 obitan π liên kết yếu, 2 obitan phản liên kết yếu và 1 obitan phản liên kết mạnh. Do vậy mà các obitan d của nguyên tử kim loại có thể xen phủ mạnh với các obitan π của vòng thơm như ở hình 1.42c.



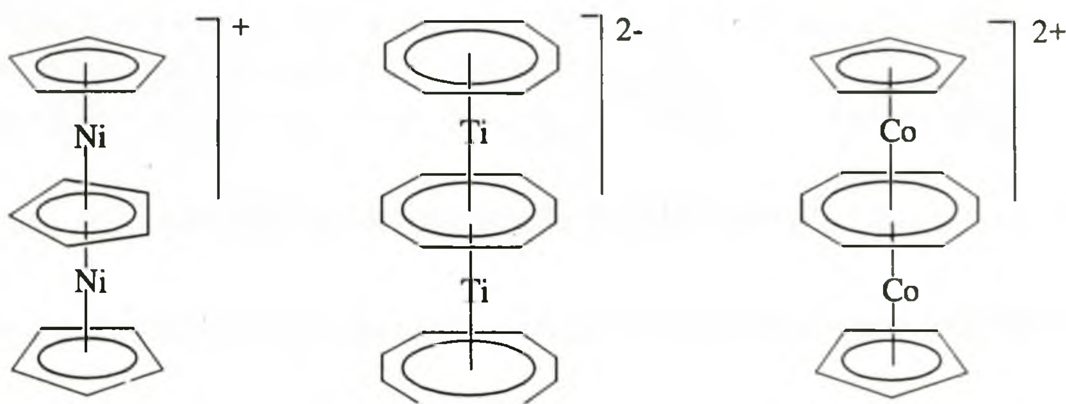
Hình 1.42. a- Các obitan p ở xiclopentađienyl, b- Các obitan p ở benzen; c- Sự xen phủ giữa obitan d_{zx} với obitan π của hai vòng thơm trong phức loại bánh kẹp.

Nhiều bằng chứng thực nghiệm cho thấy nhân thơm trong phức bánh kẹp có thể quay được quanh trục nối tâm của nhân với nguyên tử kim loại. Chẳng hạn hàng rào năng lượng đối với sự quay như thế ở feroxen chỉ vào khoảng 8 - 20 kJ/mol.

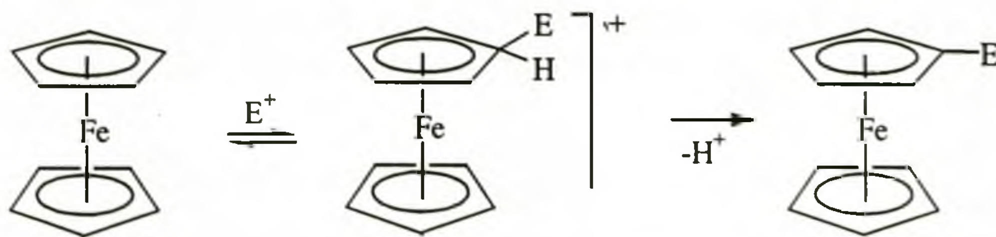
Không chỉ các hợp chất đồng vòng thơm tạo được phức chất loại bánh kẹp mà một số dị vòng thơm cũng tạo phức chất tương tự. Chẳng hạn người ta đã điều chế được các phức chất sau:



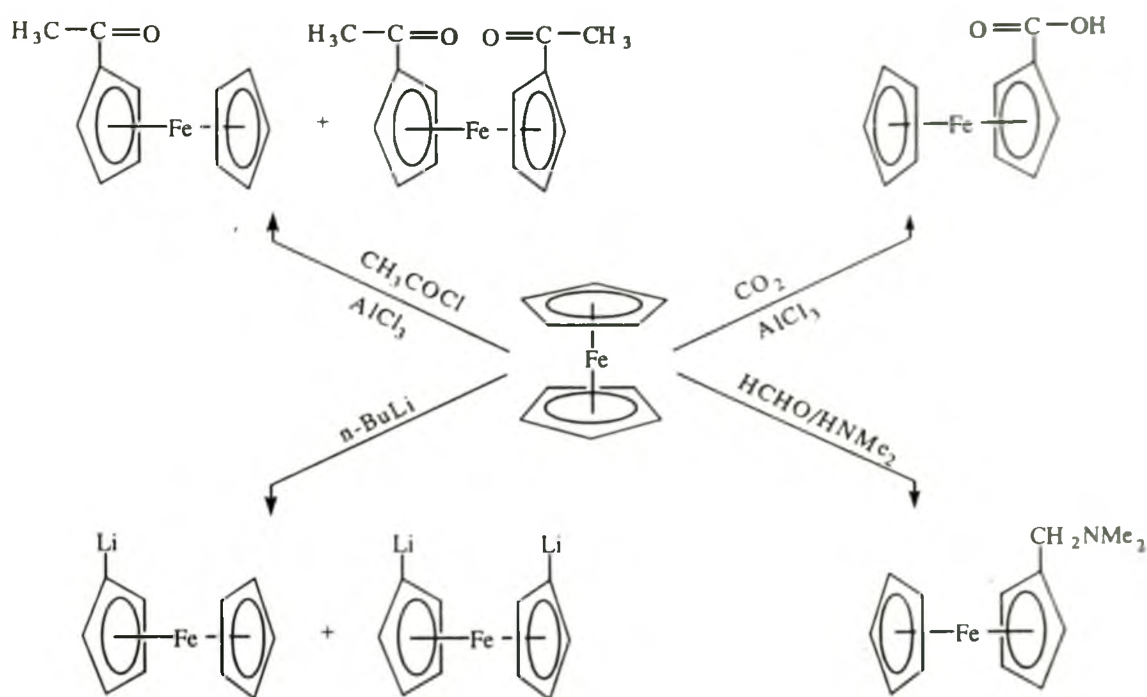
Lý thú là người ta đã tạo ra được các phức chất "bánh kẹp" hai nhân, chẳng hạn như:



Việc nghiên cứu các phức chất loại bánh kẹp không những mang lại những hiểu biết sâu hơn về liên kết hoá học trong các hệ thơm và trong phức chất, mà còn giúp tìm kiếm những xúc tác hữu hiệu cho tổng hợp hữu cơ và những con đường độc đáo để biến đổi các vòng thơm trong cầu phối trí. Thật vậy, có thể dẫn ra nhiều thí dụ mà phối tử xiclopentađienyl tham gia hầu hết các phản ứng thế electrophin như một hợp chất thơm và cũng theo cơ chế tương tự như thế electrophin vào nhân benzen:

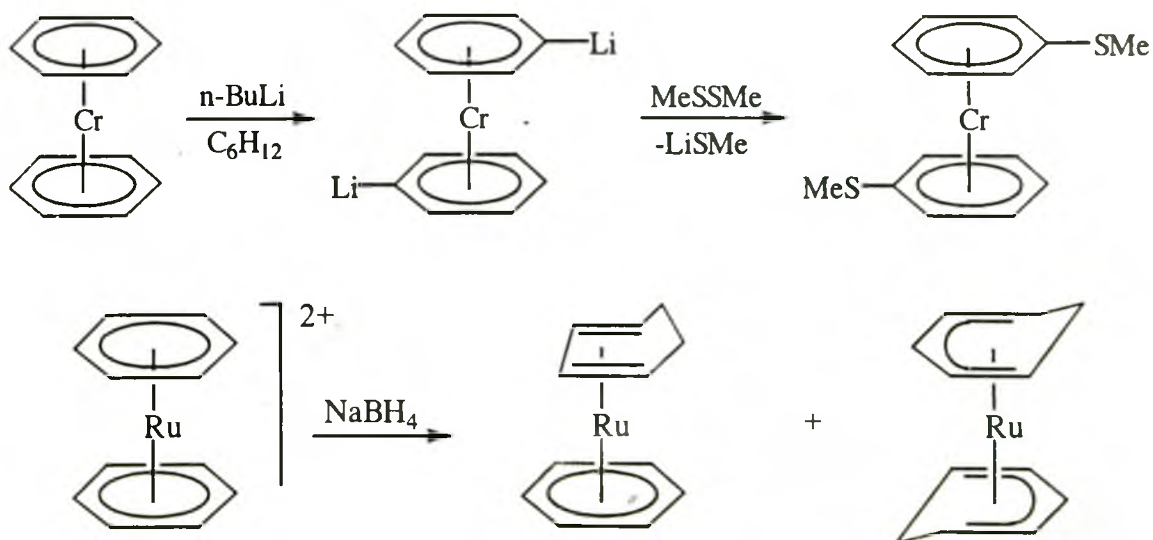


Feroxen tham gia các phản ứng sunfonic hoá, axyl hoá theo Friden - Crap, aminometyl hoá (phản ứng Mannich). Hơn thế nó tham gia phản ứng Friden - Crap nhanh hơn benzen tới 3.10^6 lần và ngay cả phản ứng thế với CO_2 cũng xảy ra dễ dàng. Một số phản ứng của feroxen được minh hoạ ở hình 1.43.



Hình 1.43. Một vài phản ứng thế của feroxen.

"Benzen" trong phức bánh kẹp cũng cho nhiều phản ứng lý thú, chẳng hạn:



Chương 2

PHƯƠNG PHÁP TỔNG HỢP PHỨC CHẤT

Để tổng hợp một phức chất mới, có nhiều vấn đề cần phải cân nhắc để tìm ra một con đường thuận lợi, một phương pháp thích hợp. Thông thường, cần xét xem phức chất thuộc vào loại phức nào đã biết, sau đó cần xem phải đi từ chất đầu nào và phải trải qua những phản ứng nào. Vì vậy, có một số cách phân chia các phương pháp tổng hợp phức chất. Thí dụ:

- Phân chia theo môi trường phản ứng: tổng hợp trong dung môi nước; trong dung môi khác nước và trong điều kiện không dung môi.

- Phân chia theo các loại phức chất: tổng hợp phức axido, phức amin, phức cơ kim...

- Phân chia theo phản ứng tổng hợp: phương pháp thế, phương pháp oxi hoá khử...

Câu hỏi đầu tiên phải giải quyết khi bắt tay vào tổng hợp một phức chất là "nên đi từ chất đầu nào". Vì vậy, trong tài liệu này, chúng tôi sẽ giới thiệu các phương pháp tổng hợp theo chất đầu có kết hợp với loại phức và các phản ứng tổng hợp ở giai đoạn quan trọng.

Ở mỗi phương pháp, sau khi trình bày nội dung và cơ sở lí thuyết của phương pháp, sẽ mô tả quá trình tổng hợp một số phức chất tiêu biểu nhằm minh hoạ cho lí thuyết một cách cụ thể, sinh động, đồng thời cung cấp kiến thức về phương pháp thực nghiệm áp dụng trong tổng hợp phức chất.

Dù phân chia theo kiểu nào cũng khó mà bao gồm được hết sự đa dạng, phong phú của các cách thức mà các nhà hoá học đã dùng để tổng hợp phức chất, vì vậy mỗi mục sẽ giới thiệu các tài liệu tham khảo có mô tả cách thức tổng hợp một số loại phức chất.

2.1. TỔNG HỢP PHỨC CHẤT TỪ KIM LOẠI [11, 12, 13, 14]

Phương pháp tổng hợp phức chất trực tiếp từ kim loại tuy không phải là phổ biến chung cho nhiều kim loại nhưng nó là một trong những phương pháp có ý nghĩa quan trọng không những trong phòng thí nghiệm mà cả trong sản xuất. Bản chất của phương pháp là dựa vào khả năng tạo phức đặc thù của một số kim loại với một số phối tử.

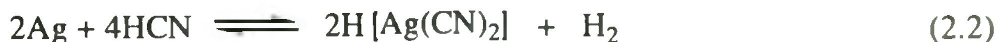
2.1.1. Tác dụng của kim loại với chất oxi hoá và chất tạo phức

Các kim loại có thế khử chuẩn dương thì không khử được ion H^+ trong dung dịch axit để tạo ra các muối tương ứng. Nhưng nếu trong dung dịch có những phối tử có khả năng tạo phức bền với ion kim loại thì các kim loại đó có thể bị oxi hoá bởi ion H^+. Đó là trường hợp các kim loại nhón IB (Cu, Ag, Au). Cả ba kim loại này đều tác dụng được với dung dịch HCN đậm đặc giải phóng hiđro, thí dụ:



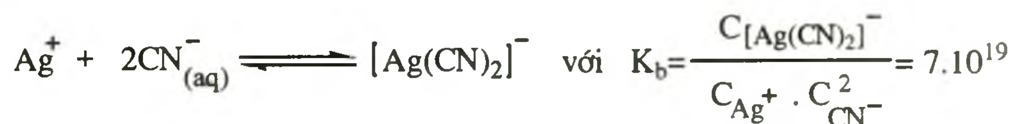
$$2Ag + 4HCN \longrightarrow 2H[Ag(CN)_2] + H_2 \qquad (2.1)$$

Trong trường hợp này, độ bền lớn của anion phức chất đã quyết định chiều của phản ứng. Thật vậy, hãy xét cân bằng (2.2):



$$2Ag + 4HCN \rightleftharpoons 2H[Ag(CN)_2] + H_2 \qquad (2.2)$$

Dựa vào thế điện cực chuẩn thì Ag không phản ứng được với dung dịch HCN 1 mol/*l*, nhưng thực tế Ag có thể tác dụng với HCN giải phóng H_2 là do có sự tạo thành phức chất $[Ag(CN)_2]^-$:



$$Ag^+ + 2CN^-_{(aq)} \rightleftharpoons [Ag(CN)_2]^- \quad \text{với} \quad K_b = \frac{C_{[Ag(CN)_2]^-}}{C_{Ag^+} \cdot C^2_{CN^-}} = 7.10^{19}$$

Áp dụng phương trình Necstơ cho nửa phản ứng:



$$[Ag(CN)_2]^- + e \rightleftharpoons Ag + 2CN^-_{(aq)}$$

ta viết được:

$$E = E^0_{(Ag^+/Ag)} + 0{,}059\lg C_{Ag^+}$$

khi $C_{[Ag(CN)_2]^-} = C_{CN^-} = 1$ mol/l thì $C_{Ag^+} = \frac{1}{K_b} = \frac{1}{7.10^{19}} = 1{,}4.10^{-20}$ mol/l.

Vậy: $E = E^0{}_{[Ag(CN)_2]^-/Ag} = 0{,}80 + 0{,}059\lg(1{,}4.10^{-20})$

$= 0{,}80 - 1{,}17 = -0{,}37$ V

Vì thế điện cực của nửa phản ứng trên âm hơn thế của điện cực hiđro chuẩn, do đó nó tự diễn biến theo chiều nghịch, còn nửa phản ứng $2H^+ + 2e \rightarrow H_2$ thì theo chiều thuận. Tức là Ag đã phản ứng được với dung dịch HCN giải phóng H_2.

Vàng không tác dụng với oxi ngay cả khi đun nóng, thế nhưng khi có mặt phối tử CN^- thì nó lại bị oxi hoá ngay ở nhiệt độ thường. Tính chất này được ứng dụng để tách vàng khỏi các hạt quặng khó tách bằng các phương pháp thông thường. Người ta ngâm những hạt quặng vàng vào dung dịch NaCN (hoặc KCN) và sục không khí nén vào dung dịch liên tục. Vàng bị oxi hoá và chuyển thành ion phức $[Au(CN)_2]^-$ tan trong nước:



$$4Au + 8NaCN + 2H_2O + O_2 \longrightarrow 4Na[Au(CN)_2] + 4NaOH \qquad (2.3)$$

Dung dịch thoát ra khỏi bình ngâm chiết được xử lí bằng kẽm bột. Khi đó Au^+ bị khử thành Au:



$$2Na[Au(CN)_2] + Zn \longrightarrow Na_2[Zn(CN)_2] + 2Au \qquad (2.4)$$

Trong phương pháp trên, vai trò của sự tạo phức bền đã có tác dụng quyết định đến việc hoà tan vàng. Thật vậy, hãy xét phản ứng (2.3). Vì $E^0_{(Au^+/Au)} = 1,68$ V > $E^0_{(O_2/OH^-)} = 0,4$ V nên phản ứng (2.3) không tự diễn biến, tức là vàng không thể tan trong nước có mặt oxi không khí. Nhưng thực tế thì $[Au^+]$ không bằng 1M như ở điều kiện chuẩn mà đã giảm đi rất nhiều do tạo phức bền. Điều đó, làm cho thế điện cực của cặp $Au(CN)_2^-/Au$ trở thành nhỏ hơn so với $E^0_{O_2/OH^-}$. Thật vậy, áp dụng phương trình Necstơ và sử dụng K_b của $[Au(CN)_2]^-$ là 2.10^{38} ta tính được $E^0_{[Au(CN)_2]^-/Au} = -0,57$ V. Do đó phản ứng (2.3) tự diễn biến.

Tương tự, vàng và bạch kim không tác dụng với HNO_3 và với HCl riêng rẽ, nhưng lại bị hoà tan trong hỗn hợp 2 axit đó (gọi là nước cường thuỷ):



$$Au + HNO_3 + 4HCl \longrightarrow H[AuCl_4] + 2H_2O + NO \qquad (2.5)$$



$$3Pt + 4HNO_3 + 18HCl \longrightarrow 3H_2[PtCl_6] + 4NO + 8H_2O \qquad (2.6)$$

Axit cloroplatinic $H_2[PtCl_6]$ là một axit mạnh, khi cô đặc dung dịch, nó tách ra dưới dạng hexahiđrat $H_2[PtCl_6].\ 6H_2O$. Đó là những tinh thể màu đỏ sẫm, hút ẩm mạnh, dễ bị chảy rữa, nên phải bảo quản trong các ống thủy tinh hàn kín.

$H_2[IrCl_6]$, $H_3[RhCl_6]$ được điều chế bằng cách nung kim loại tương ứng với BaO_2, rồi hoà tan oxit thu được bằng dung dịch HCl. Các axit $H_2[PtCl_6].\ 6H_2O$, $H_2[IrCl_6]$, $H_3[RhCl_6]$ được dùng làm chất đầu để điều chế nhiều hợp chất và phức chất khác. Điều đặc biệt là các muối kali, rubidi và amoni của các axit kể trên đều ít tan trong nước, chúng được điều chế bằng cách cho các muối clorua của kim loại kiềm vào dung dịch của các axit kể trên. Người ta lợi dụng tính chất này để chuyển $H_2[PtCl_6]$ thành $K_2[PtCl_6]$ dễ bảo quản hơn, và để tách platin khỏi các kim loại khác bằng cách kết tủa muối amoni rồi phân huỷ ở nhiệt độ cao:



$$H_2[PtCl_6] \xrightarrow{+\,2NH_4Cl} (NH_4)_2[PtCl_6] \xrightarrow{300^0C} Pt + 2NH_4Cl + Cl_2 \qquad (2.7)$$

Khi nung nóng kim loại Ir với NaCl hoặc KCl trong khí quyển clo, người ta thu được phức chất hexacloro:



$$Ir + 2MCl + 2Cl_2 \longrightarrow M_2[IrCl_6]$$

Phức hexacloro rođiat cũng được điều chế tương tự



$$2Rh + 6NaCl + 3Cl_2 \longrightarrow 2Na_3[RhCl_6]$$

Phương pháp cho kim loại tác dụng với chất oxi hoá và chất tạo phức còn được áp dụng trong điều chế dung dịch phức amoniacat đồng bằng cách cho vụn đồng vào dung dịch NH_3 đặc rồi sục không khí vào:

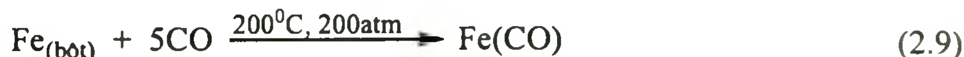


$$2Cu + 8NH_3 + O_2 + 2H_2O \longrightarrow 2[Cu(NH_3)_4](OH)_2 \quad (2.8)$$

Dung dịch này gọi là "nước Svayde", được dùng hoà tan xenlulozơ để chế tơ nhân tạo gọi là 'tơ đồng - amoniac".

2.1.2. Tác dụng của kim loại với phối tử [10, 11]

Sự tạo phức trực tiếp giữa kim loại với phối tử chỉ gặp ở một số kim loại với một số phối tử có ái lực riêng với nhau. Chẳng hạn, phức cabonyl là phổ biến đối với nhiều kim loại nhưng điều chế chúng bằng tác dụng trực tiếp của kim loại với CO thì chỉ áp dụng được với Ni và Fe. Sắt tác dụng với CO ở nhiệt độ và áp suất cao tạo thành $Fe(CO)_5$. Bột niken tác dụng với CO ngay ở nhiệt độ thường:



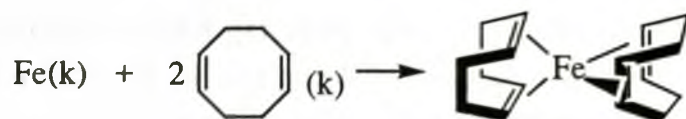
$$Fe_{(bột)} + 5CO \xrightarrow{200^0C,\ 200atm} Fe(CO) \quad (2.9)$$



$$Ni_{(bột)} + 4CO \xrightarrow{25^0\text{-}80^0C} Ni(CO)_4 \quad (2.10)$$

Sắt pentacacbonyl $Fe(CO)_5$ ($t^0_{nc} = -20^0C$, $t^0_s = 103^0C$, d = 1,49) và niken tetracacbonyl ($t^0_{nc} = -23^0C$, $t^0_s = 43^0C$, d = 1,32) đều là những chất lỏng, không tan trong nước, tan được trong các dung môi hữu cơ như etanol, dietylete, tetrahidro-furan, axeton, benzen... Vì thế chúng được dùng làm *chất đầu* để tổng hợp nhiều phức của Fe và Ni với các phối tử không tan trong nước như các photphin, các phối tử hữu cơ tạo phức cơ kim... Các phức cacbonyl như $Fe(CO)_5$ và $Ni(CO)_4$ đều là những chất cực độc, nhạy cảm với ánh sáng tử ngoại và với nhiệt. Khi bị đun nóng đến 200^0C trong điều kiện không có không khí, chúng đều bị phân huỷ hoàn toàn thành kim loại và CO. Tính chất này được ứng dụng để điều chế Fe và Ni tinh khiết. Chẳng hạn, người ta cho khí CO liên tục đi qua Ni nung nóng ở 80^0C để tạo ra $Ni(CO)_4$ ở thể khí. Khí $Ni(CO)_4$ được dẫn qua bộ phận phân huỷ ở 200^0C, thu được Ni tinh khiết, còn khí CO được dẫn quay lại phản ứng với Ni thô.

Tác dụng trực tiếp của kim loại với phối tử còn được thực hiện bằng phương pháp *ngưng kết hơi* của chúng với phối tử. Trong phương pháp này, kim loại được hoá hơi riêng ở nhiệt độ cao và áp suất cực thấp. Hơi của kim loại và phối tử được dẫn tới thiết bị làm lạnh đột ngột, ở đó, chúng được ngưng kết thành phức rắn. Việc ngưng kết còn có thể được thực hiện ở bề mặt mạng tinh thể của agon, cacbonoxit hoặc trong hỗn hợp với các khí khác. Phương pháp này có ưu điểm là thực hiện nhanh (chỉ qua một giai đoạn), dễ dàng tách và tinh chế phức chất. Phương pháp này được áp dụng để tổng hợp một số phức olefin mà kim loại ở trạng thái oxi hoá bằng 0. Thí dụ:

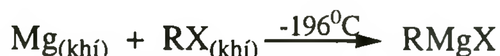


Phương pháp ngưng kết còn sử dụng cho nhiều trường hợp khác. Thí dụ, phản ứng giữa Cu, Ni với 8-hiđroxiquinolin:



$$M_{(khí)} + 2HOC_9H_6N_{(khí)} \longrightarrow M(OC_9H_6N)_2 + H_2 \quad (M = Cu, Ni)$$

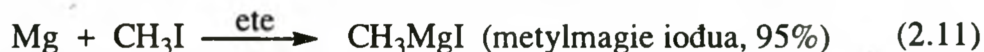
Hợp chất Grinha không chứa dung môi solvat hoá cũng đã được điều chế bằng phương pháp ngưng kết:



$$Mg_{(khí)} + RX_{(khí)} \xrightarrow{-196^0C} RMgX$$

Trong tương tác trực tiếp giữa kim loại và phối tử, có trường hợp dung môi đóng vai trò quan trọng, như thấy sau đây.

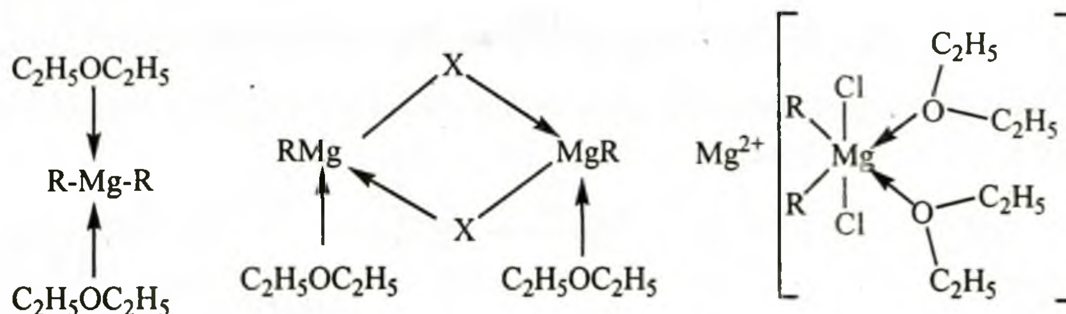
Khi cho magie tác dụng với dẫn xuất halogen trong ete khan, Grinha (V. Gringnard) thu được hợp chất cơ magie RMgX (R là gốc hidrocacbon, X là Cl, Br, I). Thí dụ:



$$Mg + CH_3I \xrightarrow{ete} CH_3MgI \text{ (metylmagie iođua, 95\%)} \quad (2.11)$$

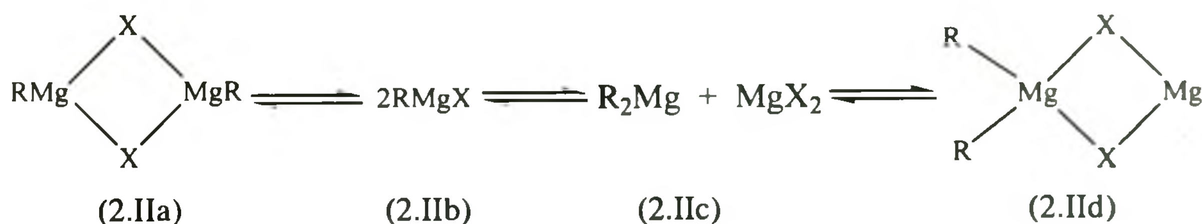
Hợp chất cơ magie loại RMgX (được gọi là thuốc thử Grinha) không những được sử dụng rộng rãi trong tổng hợp nhiều loại hợp chất hữu cơ mà còn được ứng dụng trong tổng hợp nhiều loại hợp chất cơ kim và phức chất cơ kim.

Mặc dù giải Nobel đã được trao cho V. Grinha từ năm 1912, nhưng bản chất của thuốc thử Grinha thì mãi cho tới gần đây mới được sáng tỏ. Vì thuốc thử Grinha chỉ được hình thành trong các dung môi loại ete như dietyl ete, tetrahidrofuran... nên người ta đã tìm được những bằng chứng ủng hộ cho các công thức phức chất như dưới đây:



Ngày nay, người ta đã xác định được cấu trúc một vài hợp chất Grinha ở dạng tinh thể. Chẳng hạn, đã xác định được rằng đối với $EtMgBr(OEt)_2$ và $PhMgBr(OEt)_2$ ($Et = C_2H_5$–; $Ph = C_6H_5$–) nguyên tử Mg nằm ở tâm tứ diện. Thế nhưng, đối với ete gọn gàng như tetrahidrofuran (THF) thì có thể tạo ra phức phối trí 5 là $CH_3MgBr(THF)_3$. Như vậy, có thể cho rằng cấu trúc cơ sở của hợp chất Grinha ở trạng thái tinh thể là RMgX.n (ete).

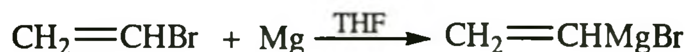
Trong dung dịch thì vấn đề trở nên phức tạp hơn vì cấu trúc của hợp chất Grinha không những phụ thuộc vào bản chất của gốc R, bản chất của dung môi mà còn phụ thuộc vào nồng độ và nhiệt độ của dung dịch nữa. Ngoài ra, trong dung dịch còn xảy ra sự chuyển hoá giữa các cấu trúc khác nhau. Chẳng hạn, với R là gốc CH_3 thì phức chất 2 nhân với cầu nối là CH_3 được hình thành, còn trong các trường hợp khác thì cầu nối thường là nguyên tử halogen như ở sơ đồ dưới đây (trong đó không biểu diễn sự solvat hoá bởi các phân tử ete):



Thông thường, trong dung dịch loãng dạng monome $RMgX(ete)_n$ (2.IIb) chiếm ưu thế. Nhưng đối với dung dịch ete etylic (đietyl ete) thì ngay ở nồng độ 0,1M đã xảy ra sự kết hợp tạo ra các dạng đime hoặc polime. Bằng phương pháp ^{1}H NMR, người ta không thể nhận ra được RMgX và R_2Mg vì chúng luôn chuyển đổi cho nhau, nhưng bằng phương pháp ^{25}Mg NMR, người ta đã nhận thấy sự có mặt của cả ba tiểu phân RMgBr, R_2Mg và $RMgBr_2$.

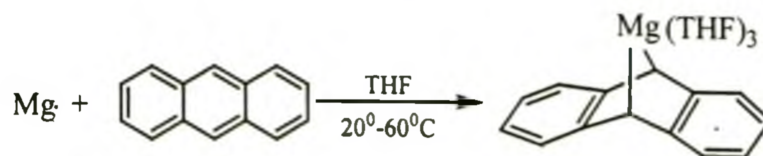
Trong phản ứng điều chế hợp chất Grinha, thông thường người ta sử dụng dẫn xuất bromo (RBr) hoặc iođo (RI) vì chúng có khả năng phản ứng cao hơn dẫn xuất cloro. Thí dụ:



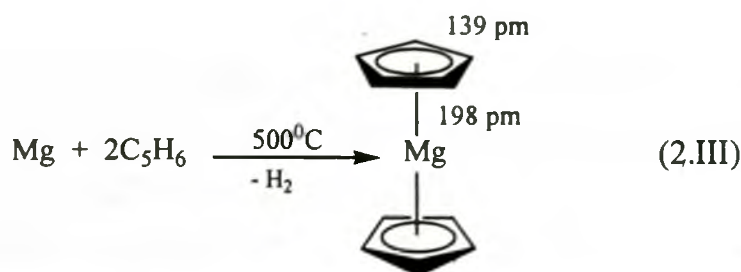


Đôi khi cũng đã nhận được phức cơ kim của magie bằng tương tác trực tiếp của kim loại với hiđrocacbon:





Bis(xiclopentađienyl) magie (tương tự feroxen) cũng được điều chế bằng tác dụng trực tiếp của magie với xiclopenta-1,3-đien ở 500°C:



Bằng cách cho phức bisxiclopentađienyl tác dụng với clorua kim loại, người ta điều chế được các phức kiểu "bánh kẹp" của kim loại khác:



$$Mg(C_5H_5)_2 + MCl_2 \longrightarrow MgCl_2 + M(C_5H_5)_2$$

2.1.3. Thực hành tổng hợp phức chất từ kim loại

a. Axit hexacloroplatinic [14]



$$H_2[PtCl_6].6H_2O;\ M = 518,23$$



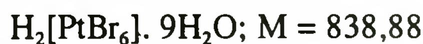
$$3Pt + 18HCl + 4HNO_3 \longrightarrow 3H_2[PtCl_6] + 4NO + 8H_2O$$

Cho 10g platin vào 30 ml axit clohiđric đậm đặc, rồi nhỏ từ từ vào đó 10 ml axit nitric đậm đặc. Sau khi hoàn tan hết kim loại thì đuổi HNO_3 dư bằng cách cho vào hỗn hợp phản ứng axit clohiđric đậm đặc, rồi đun trên bếp cách thuỷ. Lặp lại nhiều lần cho đến khi không còn NO thoát ra.

Cô cạn dung dịch đến thể tích nhỏ. Thêm vào đó nước cất, rồi lại cô tiếp để đuổi HCl. Lặp lại nhiều lần đến khi không còn khí HCl thoát ra (thử bằng giấy quỳ ẩm). Dung dịch đậm đặc được đặt vào bình làm khô chứa H_2SO_4 đồng thời bơm hút để giảm áp suất. Axit cloroplatinic sẽ tách ra dưới dạng tinh thể màu đỏ da cam. Lọc hút thu được $H_2[PtCl_6]$. $6H_2O$

Chú ý: $H_2[PtCl_6]$. $6H_2O$ rất háo nước, nó bị chảy rữa khi để ngoài bình hút ẩm.

b. Axit hexabromoplatinic [14]



$$H_2[PtBr_6].\ 9H_2O;\ M = 838,88$$



$$3Pt + 18HBr + 4HNO_3 \longrightarrow 3H_2[PtBr_6] + +4NO + H_2O$$

Tiến hành tương tự như thí nghiệm a nhưng thay HCl bằng HBr. Thu được tinh thể $H_2[PtBr_6]$. $9H_2O$ màu đỏ thẫm.

c. Kali hexacloroplatinat (IV) [14]



$$K_2[PtCl_6];\ M = 486,23$$



$$H_2[PtCl_6] + 2KCl \longrightarrow K_2[PtCl_6] + 2HCl$$

Hoà tan dung dịch đậm đặc (dạng xiro) $H_2[PtCl_6]$ (điều chế ở thí nghiệm a) vào một lượng nước gấp 10 lần. Thêm vào đó dung dịch 25% KCl mới pha cho đến kết

tủa hoàn toàn. Để yên hỗn hợp phản ứng 1,5 – 2 giờ. Lọc lấy kết tủa, rửa bằng dung dịch KCl loãng, rồi bằng EtOH. Hiệu suất 90 – 95%.

d. Natri hexacloroplatinat (IV) [14]



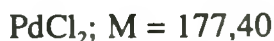
$$Na_2[PtCl_6].6H_2O;\ M = 562,23$$



$$H_2[PtCl_6] + 2NaCl \longrightarrow Na_2[PtCl_6] + 2HCl$$

Hoà tan một lượng xiro $H_2[PtCl_6]$ vào một lượng nước gấp 5 lần. Thêm vào đó một lượng NaCl tính sẵn (0,28g NaCl cho 1 gam axit). Cô nhẹ hỗn hợp đến khi bắt đầu xuất hiện tinh thể. Khi làm lạnh, từ dung dịch tách ra những tinh thể bản mỏng màu da cam sáng. Lọc hút. Rửa bằng một lượng rượu nhỏ.

e. Palađi clorua [14]



$$PdCl_2;\ M = 177,40$$



$$Pd + 2HCl + 2Cl_2 \longrightarrow H_2[PdCl_6]$$



$$H_2[PdCl_6] \xrightarrow{t^0} H_2[PtCl_4] \xrightarrow{t^0} PdCl_2 + 2HCl$$

Sục dòng khí clo vào bình chứa palađi và axit clohiđric đậm đặc. Palađi tan dần tạo thành dung dịch màu đỏ sẫm. Cô cạn dung dịch trên bếp cách thuỷ đến khô. Cặn khô được sấy ở 200^{0}C đến khối lượng không đổi, rồi bảo quản tránh hơi ẩm.

g. Kali hexacloroiriđiat [14]



$$K_2[IrCl_6];\ M = 483,03$$



$$Ir \xrightarrow{BaO_2} IrO_2 \xrightarrow{HCl} H_2[IrCl_6] \xrightarrow[HCl,\ HNO_3]{KCl} K_2[IrCl_6]$$

Hỗn hợp gồm iriđi với bari peoxit (BaO_2, lấy với khối lượng gấp 4 lần) được nung đỏ đến khi toàn khối trở thành màu đen. Sau khi để nguội, chuyển vào cốc sứ, trộn với một chút nước, rồi thêm từ từ dung dịch axit clohiđric 1:1 đến hoà tan hoàn toàn chất rắn. Đun sôi dung dịch 15 phút, sau đó lọc bỏ tạp chất. Pha loãng dung dịch gấp 3 lần, rồi đun đến 90^{0}C và kết tủa ion bari bằng dung dịch axit sunfuric 5%. Ngày hôm sau, lọc lấy dung dịch. Kết tủa bari sunfat được rửa gạn bằng nước nóng nhiều lần, rồi rửa trên phễu Bucne đến khi trở thành có màu trắng. Đun sôi dung dịch $H_2[IrCl_6]$ thu được 10-15 phút, lọc bỏ $BaSO_4$ còn sót. Thêm vào dung dịch 250-270 ml dung dịch axit clohiđric đậm đặc, 250-270g tinh thể KCl và 10-15 ml axit nitric. Đun sôi dung dịch (đậy bằng mặt kính đồng hồ) khoảng 2-3 giờ đến kết tủa hoàn toàn. Để qua đêm. Lọc lấy kết tủa $K_2[IrCl_6]$ màu đen trên phễu Bucne. Rửa bằng dung dịch KCl 5%, rồi bằng EtOH. Làm khô trong không khí. Hiệu suất 80 - 90%.

h. Natri hexaclororođiat (III) [14]



$$Na_3[RhCl_6].12\ H_2O;\ M = 600,85$$



$$2Rh + 6NaCl + 3Cl_2 \longrightarrow 2Na_3[RhCl_6]$$

Nghiền rất mạnh 2 - 3 g rođi kim loại trong cối mã não rồi đổ vào bình cầu (dung tích 100 - 200 ml) có nút nhám nối với 2 ống dẫn. Dòng khí clo trước khi dẫn vào bình cầu phải đi qua bình rửa khí Tisenko đựng axit sunfuric đặc. Khí đi ra từ bình cầu cho sục qua dung dịch xút để hấp thụ hết khí clo. Đặt bình cầu trong lò nồi và đun đến 200 - 300°C. Nâng nhiệt độ của lò một cách đều đặn đến 700°C. Ở 500 - 550°C xảy ra sự hấp thụ mạnh clo trong vòng 1 - 2 phút (dòng khí clo cần tạm thời tăng cường). Lấy bình cầu chứa rođi clorua màu đỏ vừa điều chế được ra khỏi lò và làm lạnh. Thêm vào bình cầu natri clorua đã được nghiền thật nhỏ với lượng gấp đôi theo lượng tính với rođi kim loại (1 g Rh : 2 g NaCl). Rođi clorua và natri clorua được trộn đều bằng đũa thuỷ tinh và lại clo hóa tiếp ở nhiệt độ 300 - 700°C trong vòng 1 giờ. Làm nguội chất nóng chảy chậm trong dòng khí clo. Sau đó lấy bình cầu ra và hòa tan khối chất nóng chảy đã đông cứng vào nước cất và đun nóng trên bếp cách thủy. Lọc thu dung dịch. Còn cặn không tan, đem nung rồi nghiền với NaCl với khối lượng gấp 3 lần theo tính toán và lại clo hóa trong vòng 1 giờ ở điều kiện như đã nêu ở trên. Hòa tan chất nóng chảy vào nước. Lọc thu dung dịch, đổ vào cùng với dung dịch đã thu được ở trên. Làm bay hơi dung dịch trên bếp cách thủy cho đến khi bắt đầu xuất hiện tinh thể. Làm lạnh dung dịch, từ đó tách ra tinh thể lớn màu đỏ. Dùng kẹp (pant) lấy tinh thể ra khỏi dung dịch, thấm khô bằng giấy lọc và bảo quản trong paraphin để tránh chảy rữa bởi hơi ẩm.

2.2. TỔNG HỢP PHỨC CHẤT TỪ CÁC HỢP CHẤT ĐƠN GIẢN CỦA KIM LOẠI [11, 14]

Ở các hợp chất đơn giản của kim loại như oxit, hiđroxit, muối, nguyên tử kim loại đã ở trạng thái oxi hoá khác không. Người ta thường sử dụng chúng để cung cấp các nguyên tử trung tâm cho phức chất mà trạng thái oxi hoá của kim loại được giữ nguyên hoặc có thể thay đổi.

Tuỳ theo tính chất của phối tử và đặc điểm của phức chất cần điều chế, phản ứng có thể được thực hiện trong nước, trong dung môi khác nước hoặc không cần dung môi. Mỗi loại phức thường có cách thức điều chế riêng. Sau đây sẽ xem xét một số loại phức thông thường được điều chế dễ dàng từ các hợp chất đơn giản của kim loại.

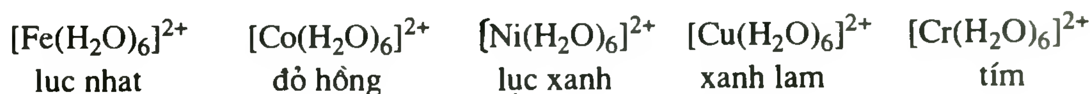
2.2.1. Tổng hợp các phức chất axido

Độ bền của các phức chất mà phối tử là các gốc axit (phức chất axido) phụ thuộc vào bản chất của ion kim loại, vào bản chất của phối tử. Các ion kim loại có bán kính nhỏ và điện tích lớn thường dễ tạo thành phức axido. Các anion gốc axit có

kích thước nhỏ hoặc độ phân cực hoá lớn thường dễ hình thành phức chất hơn. Chẳng hạn, F^-, CN^-, SCN^-... tạo phức chất bền hơn so với NO_3^-, SO_4^{2-}, hoặc ClO_4^-.

Thông thường, để điều chế các phức chất axido, người ta cho muối của kim loại tác dụng với lượng dư gốc axit ở những giá trị pH thích hợp.

Trong dung dịch nước, các cation kim loại bị hiđrat hoá tạo thành các phức aqua. Thí dụ, nhiều muối khan của kim loại chuyển tiếp không màu khi hoà tan vào nước thì tạo thành dung dịch có màu. Đó là do chúng tạo phức chất aqua mà phổ biến là phức bát diện kiểu $[M(H_2O)_6]^{n+}$, thí dụ:



$[Fe(H_2O)_6]^{2+}$	$[Co(H_2O)_6]^{2+}$	$[Ni(H_2O)_6]^{2+}$	$[Cu(H_2O)_6]^{2+}$	$[Cr(H_2O)_6]^{2+}$
lục nhạt	đỏ hồng	lục xanh	xanh lam	tím

Khi cho vào dung dịch các phối tử gốc axit (A^-) chúng sẽ đẩy các phân tử nước ra và phối trí với ion kim loại:



$$[M(H_2O)_6]^{n+} + xA^- \rightleftharpoons [MA_x]^{n-x} + 6H_2O$$

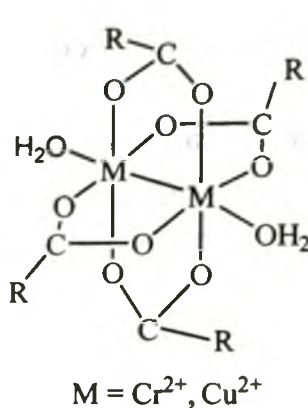
Chẳng hạn, khi cho axit clohiđric đậm đặc vào dung dịch một số muối kim loại thì thấy chúng tạo ra các phức chất cloro. Thí dụ, các phức $[CoCl_4]^{2-}$, $[AlCl_4]^{2-}$, $[FeCl_4]^-$... đều được hình thành trong dung dịch nhưng do chúng không bền nên không tách ra được, trong khi các phức floro như $[FeF_6]^{3-}$, $[VF_6]^{2-}$, $[TiF_6]^{2-}$, và $[RhCl_4]^-$ lại tách ra được một cách dễ dàng. Có lẽ bán kính nhỏ của F^- và Rh^{3+} đã làm cho phức bền hơn. Các muối $PdCl_2$ và $PtCl_2$ khi tác dụng với axit clohiđric thì tạo ra phức chất $[PdCl_4]^{2-}$ và $[PtCl_4]^{2-}$.

Trường hợp phối tử là gốc của các axit yếu, chúng có thể bị đẩy ra do tạo thành chất điện li yếu, thí dụ:

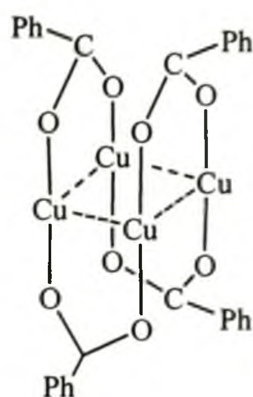


$$[Re(CN)_6]^{4-} + H_3O^+ \longrightarrow [Re(CN)_5(H_2O)]^{3-} + HCN$$

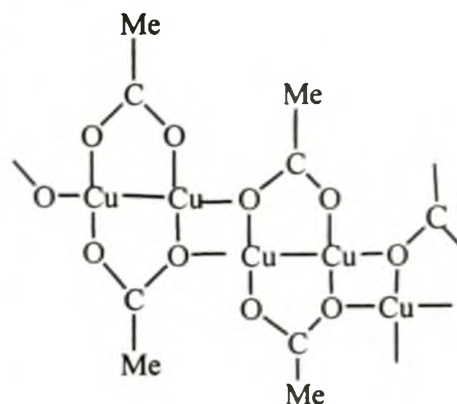
Vì thế, để điều chế các phức chất loại này, người ra không thêm axit mà thêm muối để cung cấp phối tử. Thí dụ: hoà tan $Ni(CN)_2$ vào dung dịch NaCN người ta thu được các phức chất $Na_2[Ni(CN)_4].3H_2O$; $Ni(SCN)_2$ phản ứng với lượng dư SCN^- tạo thành các ion phức $[Ni(NCS)_4]^{2-}$ và $[Ni(NSC)_6]^{4-}$; còn $FeCl_3$ tác dụng với KCN cho $K_3[Fe(CN)_6]$. Muối Fe(III) khi phản ứng với lượng dư natri fomiat thì cho phức chất $Na_3[Fe(HCOO)_6]$. Crom (II) clorua phản ứng với natri axetat tạo thành kết tủa ít tan $Cr(CH_3COO)_2.H_2O$ mà thực chất là một phức chất chùm 2 nhân $[Cr_2(CH_3COO)_4(H_2O)_2]$. $CuCO_3$ phản ứng với CH_3COOH tạo thành phức chất chùm 2 nhân tương tự Cr(II) (2.IVa). Anion cacboxylat ($RCOO^-$) còn tạo với Cu^{2+}, Cu^+ phức chất chùm đa nhân, chẳng hạn như công thức 2.IVb, 2.IVc:



2.IVa



2.IVb



2.IVc

Phản ứng của oxit (hoặc hiđroxit) kim loại với axit cũng được dùng để điều chế các phức chất axido. Có thể cho rằng muối của kim loại tạo ra do phản ứng trung hoà tiếp tục tác dụng với anion gốc axit để tạo phức chất. Thí dụ: khi hoà tan IrO_2 trong axit clohiđric có thêm NaCl, người ta thu được phức chất $Na_2[IrCl_6]$:



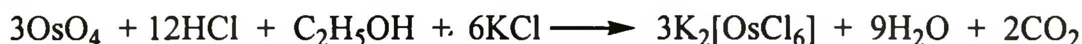
$$IrO_2 + 4HCl + 2NaCl \longrightarrow Na_2[IrCl_6] + 2H_2O$$

Rh_2O_3 không tan trong nước nhưng tan được trong dung dịch HCl do tạo phức chất.



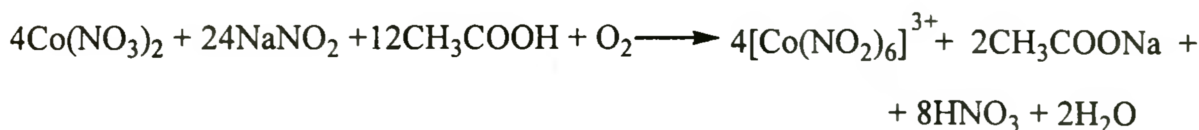
$$Rh_2O_3 + 12HCl \longrightarrow 2H_3[RhCl_6] + 3H_2O$$

Vì OsO_4 dễ dàng điều chế được bằng cách nung kim loại trong không khí ở 300-400^{0}C, do vậy, các phức của Os thường được điều chế từ oxit đó. Thí dụ:

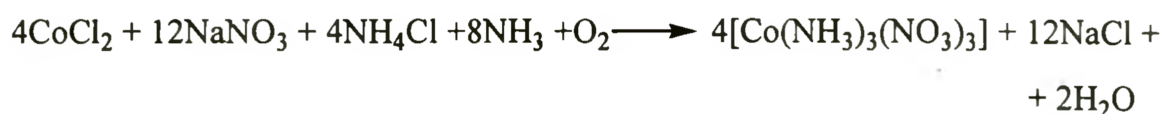


$$3OsO_4 + 12HCl + C_2H_5OH + 6KCl \longrightarrow 3K_2[OsCl_6] + 9H_2O + 2CO_2$$

Để điều chế phức chất của kim loại ở trạng thái oxi hoá cao, người ta có thể dùng chất oxi hoá và phối tử tác dụng đồng thời lên muối của kim loại ở trạng thái oxi hoá thấp hơn. Thí dụ: nhiều phức chất của Co(III) được điều chế từ muối Co(II) (xem mục 2.2.5).



$$4Co(NO_3)_2 + 24NaNO_2 + 12CH_3COOH + O_2 \longrightarrow 4[Co(NO_2)_6]^{3+} + 2CH_3COONa + 8HNO_3 + 2H_2O$$



$$4CoCl_2 + 12NaNO_3 + 4NH_4Cl + 8NH_3 + O_2 \longrightarrow 4[Co(NH_3)_3(NO_3)_3] + 12NaCl + 2H_2O$$

Để loại bỏ các anion không mong muốn và để tăng hiệu suất tổng hợp trong nhiều trường hợp, người ta chuyển muối kim loại thành hiđroxit rồi cho tác dụng với các axit thích hợp. Thí dụ:



$$MCl_3 \xrightarrow{NH_4OH} M(OH)_3 \xrightarrow{HCOOH} M(HCOO)_3.\ H_2O \qquad M=Cr,\ Fe$$

2.2.2. Tổng hợp phức chất ammiacat và phức chất aminat

Các phức này được điều chế bằng cách cho phối tử tương ứng (amoniac, amin) tác dụng với dung dịch muối. Thí dụ: cho dung dịch NH_3 đậm đặc vào dung dịch muối $CoCl_2$ hoặc $NiCl_2$ thì tạo thành phức chất hexaammin:



$$CoCl_6 + 6NH_4OH \longrightarrow [Co(NH_3)_6]Cl_2 + 6H_2O$$



$$NiCl_2 + 6NH_4OH \longrightarrow [Ni(NH_3)_6]Cl_2 + 6H_2O$$

Cho thêm tiếp vào đó dung dịch amoniac bão hoà amoni clorua thì phức chất hexaammin niken clorua sẽ tách ra dưới dạng kết tủa màu xanh tím.

Khi cho NH_3 vào dung dịch muối, thoạt đầu có thể tạo ra kết tủa của hiđroxit kim loại, nhưng ngay sau đó, khi lượng NH_3 tăng lên, kết tủa đó bị hoà tan thành phức ammiacat:



$$Cu(OH)_2 + 4NH_3 \longrightarrow [Cu(NH_3)_4](OH)_2$$



$$Co(OH)_2 + 6NH_3 \longrightarrow [Co(NH_3)_6](OH)_2$$



$$Ni(OH)_2 + 6NH_3 \longrightarrow [Ni(NH_3)_6](OH)_2$$

Trong nhiều trường hợp, tác dụng của dung dịch muối với NH_3 thường dẫn tới các phức chất có thành phần khác nhau. Thí dụ với Cu^{2+} người ta thấy tạo ra $[Cu(NH_3)(H_2O)_5]^{2+}$, $[Cu(NH_3)_2(H_2O)_4]^{2+}$, $[Cu(NH_3)_3(H_2O)_3]^{2+}$, $[Cu(NH_3)_4(H_2O)_2]^{2+}$.

Đưa thêm phân tử NH_3 thứ năm vào cầu phối trí có thể thực hiện được trong dung dịch nước nhưng đưa phân tử NH_3 thứ sáu vào thì chỉ thực hiện được trong amoniac lỏng.

Đối với nhiều kim loại mà phức chất ammiacat của 2 trạng thái oxi hoá có độ bền khác nhau nhiều, người ta có thể sử dụng phản ứng oxi hoá - khử để tạo ra phức có hằng số bền lớn hơn, thí dụ:



$$4CoCl_2 + 20NH_3 + 4NH_4Cl + O_2 \longrightarrow 4[Co(NH_3)_6]Cl_3 + 2H_2O$$

(hằng số bền của $[Co(NH_3)_6]^{2+}$ là $2{,}45.10^4$, của $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ là 10^{35})



$$RuCl_3 + 12NH_{3(aq)} + Zn \longrightarrow 2[Ru(NH_3)_6]Cl_2 + ZnCl_2$$

Tương tự như amoniac, các amin mà ở đó nguyên tử N còn cặp electron chưa tham gia liên kết cũng tạo được rất nhiều phức chất với nhiều kim loại chuyển tiếp và không chuyển tiếp. Xét về khả năng tạo phức có thể phân chia các amin thành 3 nhóm:

i) Amin béo là amin mà N chỉ đính với C_{sp^3}, điển hình là các akylamin như: $MeNH_2$, Me_2NH, $EtNH_2$, $C_6H_5CH_2NH_2$, ⬡-NH_2, ⬡NH,... Các amin này có lực bazơ Liuyt lớn hơn so với amoniac, chúng cũng tan tốt trong nước nên có khả năng phản ứng tạo phức tương tự như amoniac. Thí dụ:



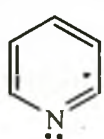
$$Cu(OH)_2 + 4EtNH_{2(aq)} \longrightarrow [Cu(EtNH_2)_4](OH)_2$$

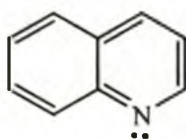


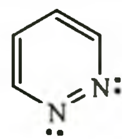
$$Cd^{2+} + 4MeNH_{2(aq)} \longrightarrow [Cd(MeNH_2)_4]^{2+}$$

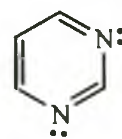
ii) Amin thơm là amin mà N đính với C_{sp^2} của nhân thơm như các amin thơm loại $RC_6H_4NH_2$, naphtylamin $C_{10}H_7NH_2$,... Lực bazơ Liuyt của các amin loại này yếu hơn nhiều so với các ankylamin, do đôi electron ở nitơ tham gia liên hợp với nhân thơm. Vì thế khả năng tạo phức của chúng cũng kém hơn.

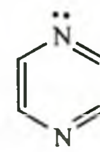
iii) Amin dị vòng thơm là các amin mà nguyên tử N là thành viên của dị vòng thơm như pyridin, quinolin, pyridazin, pyrimidin, pyrazin... Lực bazơ Liuyt của các amin loại này yếu hơn amin béo nhưng mạnh hơn nhiều so với các amin thơm vì cặp electron tự do của chúng không tham gia vào hệ liên hợp thơm.


pyriđin

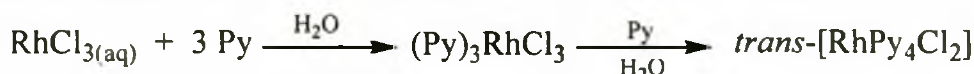

quinolin


pyridazin


pyrimiđin


pyrazin

Người ta thấy rằng các amin loại này còn có khả năng tạo liên kết π-nhận với ion kim loại khi tạo phức (xem mục 1.3.5). Vì vậy, pyriđin thường tạo được phức chất bền với nhiều kim loại không kém gì amin béo. Thí dụ:



$$RhCl_{3(aq)} + 3\ Py \xrightarrow{H_2O} (Py)_3RhCl_3 \xrightarrow[H_2O]{Py} trans\text{-}[RhPy_4Cl_2]$$

Trong môi trường axit mạnh các amin bị proton hoá, do đó, khả năng tạo phức giảm mạnh. Vì vậy việc tổng hợp các phức ammiacat và phức aminat thường tiến hành trong môi trường kiềm hoặc trong dung dịch đệm, sao cho vẫn có một lượng amin tự do sinh ra từ cân bằng:



$$R\overset{+}{N}H_3 + H_2O \rightleftharpoons RNH_2 + H_3O^+$$

2.2.3. Tổng hợp phức cabonyl và phức photphin bậc ba [2, 10]

Phức chất chứa phối tử CO gọi là phức cacbonyl, phức chứa phối tử là photphin bậc ba, R_3P, được gọi là phức photphin bậc ba. Chúng là loại phức quan trọng cả về mặt lí thuyết lẫn thực tiễn, vì thế hiện nay rất được chú trọng nghiên cứu.

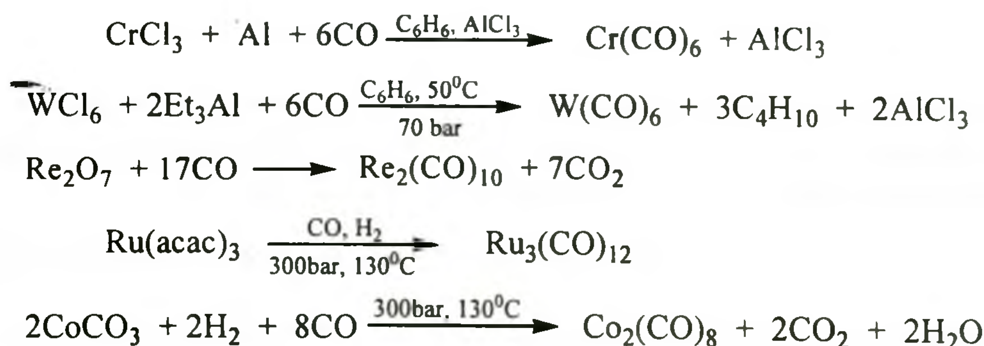
- CO là phối tử σ-cho/π-nhận thường gặp nhất, nó tạo thành phức cabonyl

thuần (chỉ chứa 1 loại phối tử) với đại đa số kim loại chuyển tiếp, còn đối với một số kim loại khác thì tạo thành phức cacbonyl không thuần (trong bảng không ghi phức không thuần).

Bảng 2.1.

4	5	6	7	8	9	10	11
Ti	$V(CO)_6$	$Cr(CO)_6$	$Mn_2(CO)_{10}$	$Fe(CO)_5$ $Fe_2(CO)_9$ $Fe_3(CO)_{12}$	$Co_2(CO)_8$ $Co_4(CO)_{12}$ $Co_6(CO)_{16}$	$Ni(CO)_4$	Cu
Zr	Nb	$Mo(CO)_6$	$Tc_2(CO)_{10}$ $Tc_3(CO)_{12}$	$Ru(CO)_5$ $Ru_3(CO)_{12}$	$Rh_2(CO)_8$ $Rh_4(CO)_{12}$ $Rh_6(CO)_{16}$	Pd	Ag
Hf	Ta	$W(CO)_6$	$Re_2(CO)_{10}$	$Os(CO)_5$ $Os_3(CO)_{12}$ $Os_6(CO)_{18}$	$Ir_4(CO)_{12}$ $Ir_6(CO)_{16}$	Pt	Au

Đặc điểm liên kết của phức cacbonyl đã được xem xét ở mục 1.3.5. Tổng hợp phức cacbonyl trực tiếp từ kim loại (mục 2.1) chỉ áp dụng đối với Fe và Ni. Phương pháp chung để tổng hợp phức cacbonyl là cho hợp chất của kim loại phản ứng với CO trong điều kiện khử:



$$CrCl_3 + Al + 6CO \xrightarrow{C_6H_6,\ AlCl_3} Cr(CO)_6 + AlCl_3$$

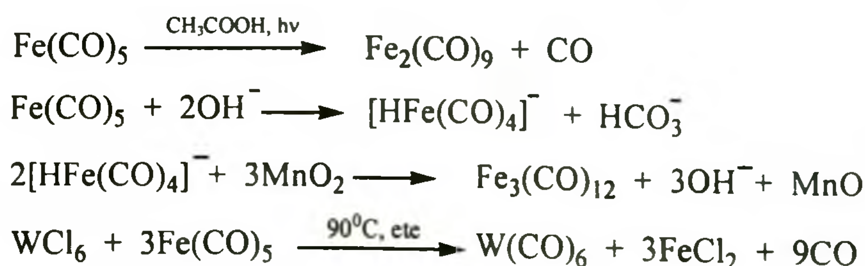
$$WCl_6 + 2Et_3Al + 6CO \xrightarrow[70\ bar]{C_6H_6,\ 50^0C} W(CO)_6 + 3C_4H_{10} + 2AlCl_3$$

$$Re_2O_7 + 17CO \longrightarrow Re_2(CO)_{10} + 7CO_2$$

$$Ru(acac)_3 \xrightarrow[300bar,\ 130^0C]{CO,\ H_2} Ru_3(CO)_{12}$$

$$2CoCO_3 + 2H_2 + 8CO \xrightarrow{300bar,\ 130^0C} Co_2(CO)_8 + 2CO_2 + 2H_2O$$

Trong một số trường hợp, từ phức cacbonyl này có thể điều chế được phức cacbonyl khác, thí dụ:



$$Fe(CO)_5 \xrightarrow{CH_3COOH,\ h\nu} Fe_2(CO)_9 + CO$$

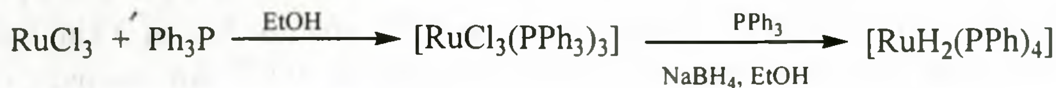
$$Fe(CO)_5 + 2OH^- \longrightarrow [HFe(CO)_4]^- + HCO_3^-$$

$$2[HFe(CO)_4]^- + 3MnO_2 \longrightarrow Fe_3(CO)_{12} + 3OH^- + MnO$$

$$WCl_6 + 3Fe(CO)_5 \xrightarrow{90^0C,\ ete} W(CO)_6 + 3FeCl_2 + 9CO$$

Các phức cacbonyl không thuần nhất (có chứa cả các phối tử khác) được điều chế bằng phương pháp thế (mục 2.3.4) và phức chất (mục 2.4.1b).

• Triphenylphotphin, Ph_3P, cũng thuộc loại phối tử σ-cho/π-nhận, khả năng σ-cho thì mạnh hơn nhưng khả năng π-nhận thì yếu hơn CO. Một số phức với triphenylphotphin được điều chế từ muối kim loại, thí dụ:



$$RuCl_3 + Ph_3P \xrightarrow{EtOH} [RuCl_3(PPh_3)_3] \xrightarrow[NaBH_4,\ EtOH]{PPh_3} [RuH_2(PPh)_4]$$



$$RhCl_3 + R_3P \xrightarrow{EtOH} [RhCl_3(PR_3)_3] \xrightarrow{H_2,\ C_6H_6} [RhHCl_2(PR_3)_3]$$

Phức photphin bậc ba còn được điều chế bằng phản ứng thế (mục 2.3).

2.2.4. Tổng hợp phức chất với phối tử khép vòng [11, 15, 16]

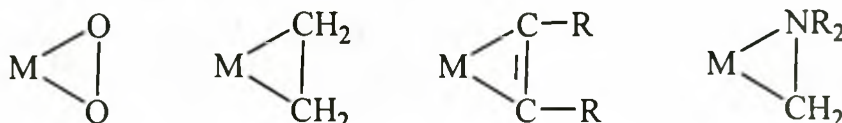
Ở mục 1.3.2 đã xem xét *hiệu ứng phối trí vòng* và *hiệu ứng vòng lớn*. Để tổng hợp phức chất với các *phối tử khép vòng*, cần chú ý hai vấn đề:

1) Bản chất của các nguyên tử cho (O, N, C hay S...).

2) Cỡ vòng do chúng tạo ra với kim loại.

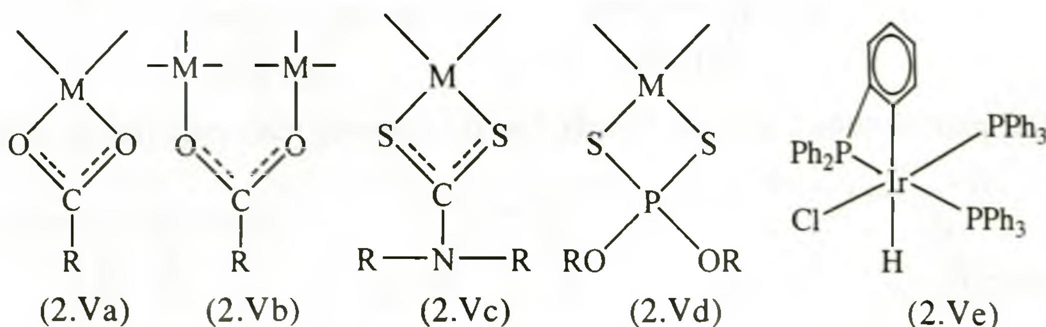
Vấn đề thứ nhất đã được xem xét ở mục 1.3.1, ở đây xét chi tiết vấn đề thứ hai.

• *Phức vòng 3 cạnh thường hiếm gặp*, thí dụ:



Ở trường hợp này, người ta cho rằng sự tạo thành liên kết 3 tâm đóng vai trò quan trọng trong sự tạo phức. Vì thế các phức loại này không thuộc loại phức vòng thông thường mà chúng ta đã xét ở mục 1.3.2.

• *Phức vòng 4 cạnh cũng ít gặp* bởi vì góc giữa các liên kết trong chúng bị sai lệch quá lớn so với các góc hoá trị của các nguyên tử ở phối tử cũng như ở nguyên tử trung tâm. Thí dụ, ở ion cacboxylat, góc giữa 2 nguyên tử oxi là 120^0 vì thế chúng ít khi tạo ra phức vòng (2.Va) mà thường đóng vai trò làm cầu nối giữa 2 ion kim loại (2.Vb). Tuy nhiên ở phối tử chứa P hoặc S khả năng tạo phức 4 cạnh tăng lên đáng kể (2.Vc, 2.Vd, và 2.Vc).



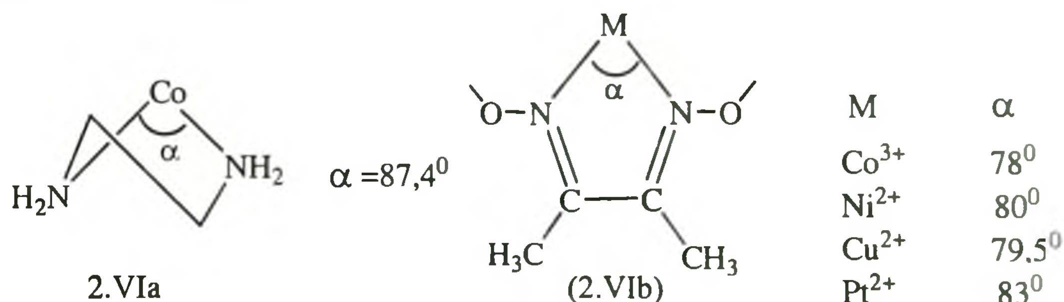
(2.Va) (2.Vb) (2.Vc) (2.Vd) (2.Ve)

Người ta đã chứng tỏ rằng ở phức kim loại (2.Vc) và (2.Vd) có sự tạo thành

liên kết π do mật độ electron π cao ở S chuyển tới ion kim loại. Ở phức (2.Ve) có sự tạo liên kết π giữa ion trung tâm với P và nhân benzen đính trực tiếp với kim loại.

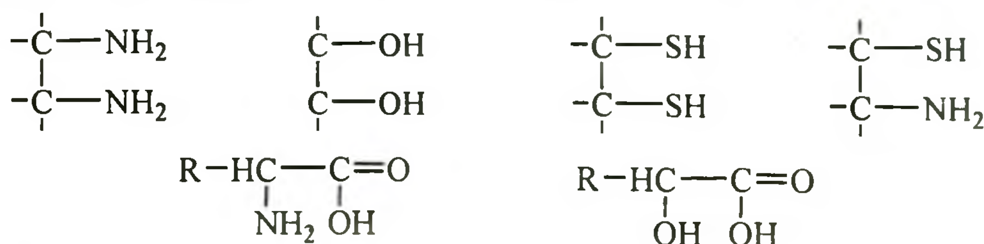
• *Phức vòng 5 cạnh rất dễ được hình thành*. Như đã biết, góc hoá trị ở các hợp chất hữu cơ no là ~109,5°, ở các liên đôi là ~120°, còn góc hoá trị ở kim loại số phối trí bát diện và vuông phẳng là 90°, phối trí tứ diện là 109,5°. Khi tạo phức vòng càng 5 cạnh, phối tử và ion trung tâm sẽ dễ dàng thu xếp những cấu trúc không phẳng hoặc phẳng sao cho các góc tạo ra ít sai khác so với các góc hoá trị đòi hỏi. Thí dụ, nếu dựa vào độ dài liên kết C–C, C–N và Co–N đã biết, và các góc hoá trị ở C và N trong etilenđiamin là 109,5° thì người ta tính được góc NCoN ở phức $[Co(en)_3]^{3+}$ là 86,2° chỉ sai khác với góc đòi hỏi (90°) là 3,8°. Kết quả nhiễu xạ tia X cho thấy góc NCoN là 87,4° đã hoàn toàn xác nhận điều đó. Chú ý rằng vòng 5 cạnh trong trường hợp này là không phẳng, 1 nguyên tử C nằm lệch lên phía trên còn nguyên tử C kia nằm lệch xuống phía dưới của vòng (công thức (2.VIa)).

Trong trường hợp vòng 5 cạnh là phẳng, như ở các phức với đimetyl glyoxim $[M(dmg)_2]$ (công thức (2.VIb)), người ta nhận thấy các góc NMN cũng không sai lệch quá nhiều so với 90°.

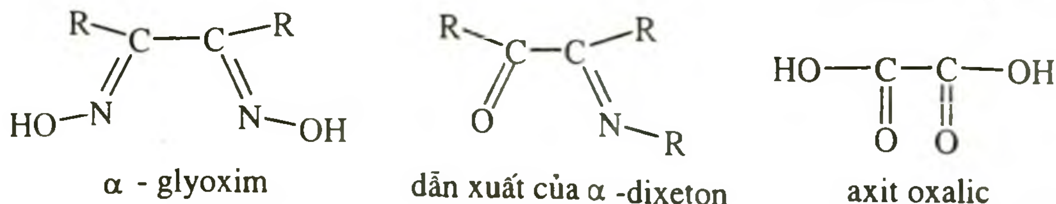


2.VIa (2.VIb)

Các phối tử dãy béo không chứa hệ liên hợp thường tạo vòng 5 cạnh không phẳng để giảm các cấu dạng che khuất, thí dụ: các axit α-aminocacboxylic, axit α-hiđroxycacboxylic hoặc các loại 1,2-điamin, 1,2-điol, 1,2-đithiol:

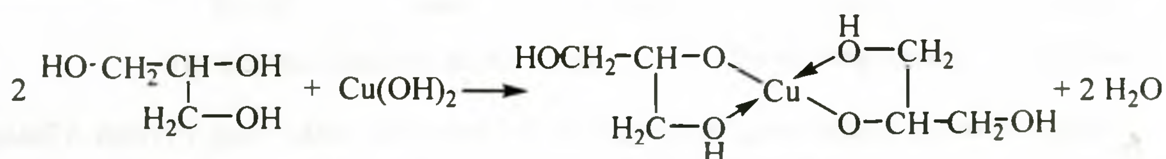


Các phối tử chứa 2 liên kết đôi liên hợp thì tạo vòng năm cạnh phẳng, thí dụ:

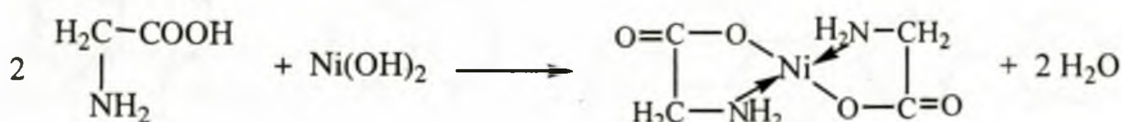


α - glyoxim dẫn xuất của α -dixeton axit oxalic

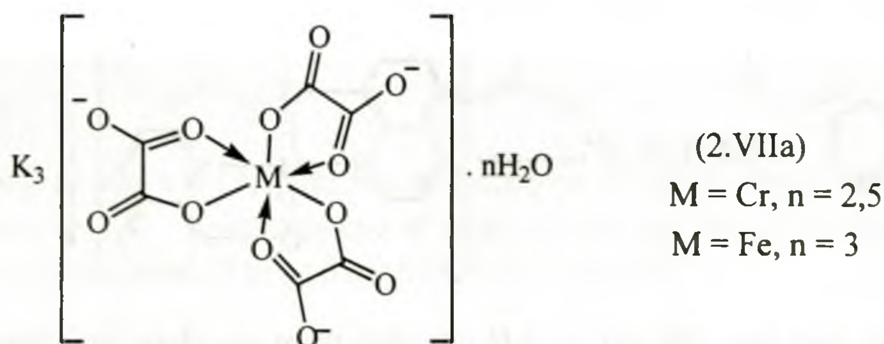
Khi tạo phức ở mỗi phối tử nêu trên thường có ít nhất 1 nhóm – OH hoặc – SH bị depronton hoá (tách H^+). Vì thế cần chú ý đến khả năng tách H^+ tức lực axit tương đối của các nhóm đó. Thí dụ đối với glixerol, lực axit của nhóm OH ở cacbon giữa mạch lớn hơn lực axit của OH ở 2 cacbon đầu mạch, vì vậy khi hình thành phức chất thì H^+ của nhóm OH ở giữa bị tách ra cùng với nhóm OH^- của $Cu(OH)_2$ tạo thành phân tử nước:



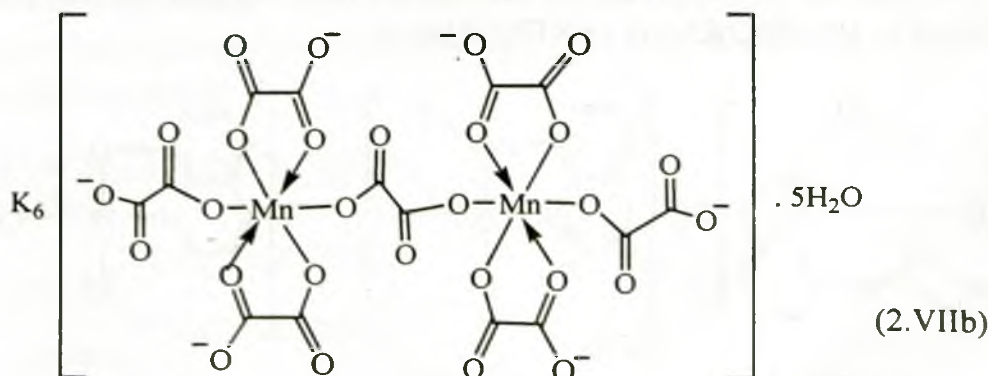
Đối với aminoaxit thì nhóm –COOH bị tách H^+:



Trong khi tất cả các muối oxalat trung tính của các kim loại (trừ kim loại kiềm) đều không tan trong nước, thì các phức chất của chúng lại tan tốt. Chính vì vậy chúng tôi đã điều chế một số phức oxalat để pha thành các chế phẩm tạo màu cho granit bằng công nghệ in lưới, thí dụ đã điều chế được các phức oxalat (2.VIIa), (2.VIIb). Ở phức (2.VIIb) ion oxalat không chỉ tạo vòng 5 cạnh với ion kim loại mà còn đóng vai trò cầu nối tạo ra phức đa nhân [17].

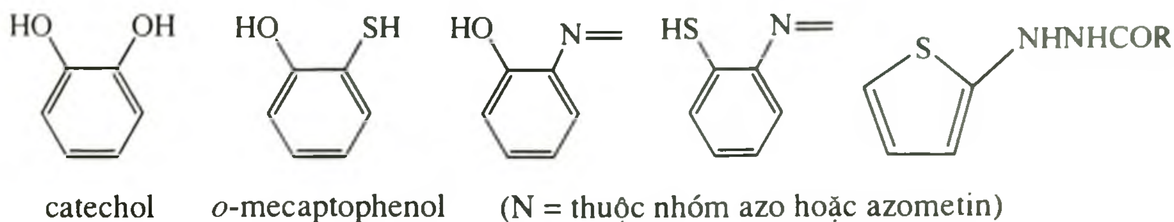


(2.VIIa)
M = Cr, n = 2,5
M = Fe, n = 3



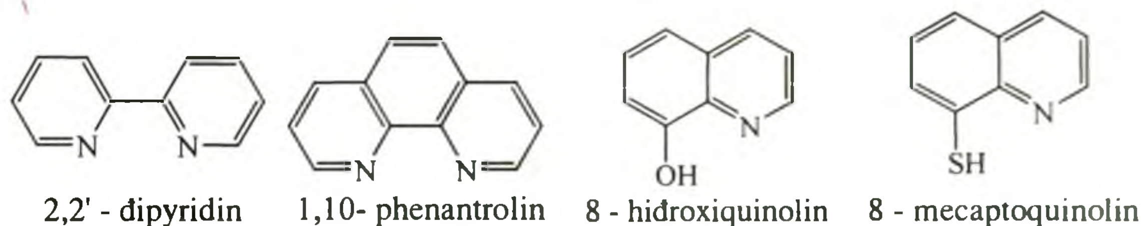
(2.VIIb)

Các hợp chất thơm với 2 nhóm thế ở vị trí *ortho* cũng thường đóng vai trò tạo phức vòng 5 cạnh dạng phẳng:



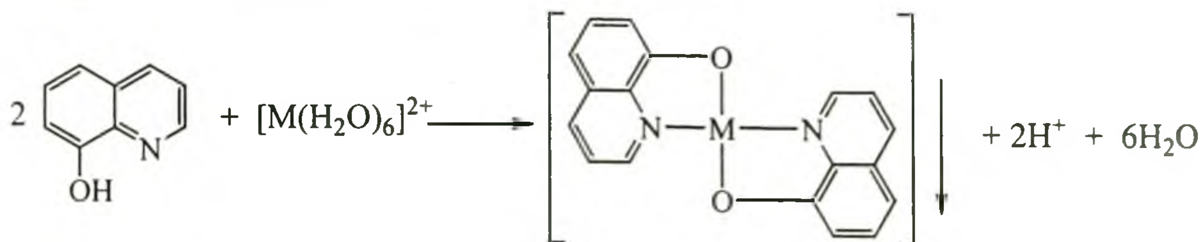
catechol *o*-mecaptophenol (N = thuộc nhóm azo hoặc azometin)

Được sử dụng nhiều trong phân tích là các hợp chất chứa vòng pyriđin. Chúng tạo phức chất bền với kim loại chuyển tiếp và nguyên tố đất hiếm [4, 126]:

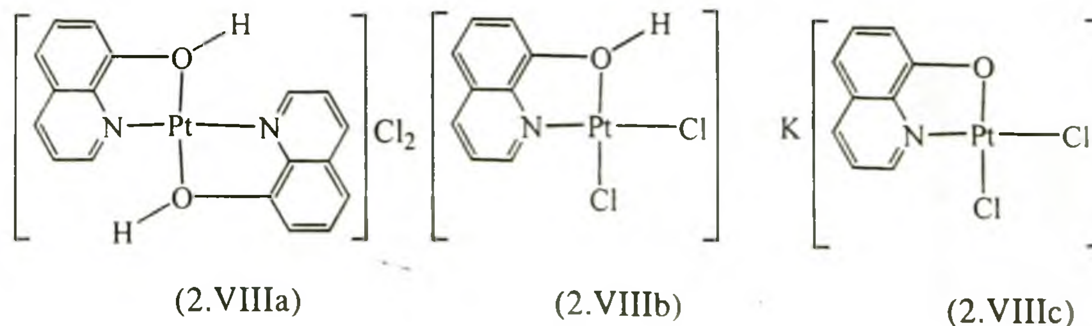


2,2' - đipyridin 1,10- phenantrolin 8 - hiđroxiquinolin 8 - mecaptoquinolin

Các nhóm –OH, –SH ở các phối tử nêu trên khi tạo phức có thể chuyển thành $-O^-$, $-S^-$ để tạo ra các phức trung hoà. Vì thế khi tổng hợp phức chất cần phải chú ý đến pH của môi trường. Chẳng hạn 8-hiđroxiquinolin (HOQ) có thể tạo phức với rất nhiều ion kim loại, khi đó proton của nhóm OH bị thay thế bởi ion kim loại, vì thế có thể chọn pH thích hợp để tăng tính chọn lọc:

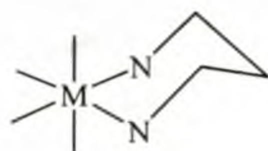


Bằng cách thay đổi pH và tỉ lệ các chất tham gia phản ứng chúng tôi [18] đã tổng hợp được các phức của Pt(II) có cấu tạo khác với muối nội phức đã biết $[Pt(OQ)_2]$ là $[Pt(HOQ)_2]Cl_2$, $[Pt(HOQ)Cl_2]$ và cả $K[Pt(OQ)Cl_2]$:

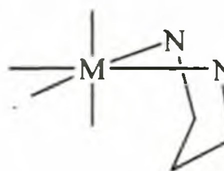


(2.VIIIa) (2.VIIIb) (2.VIIIc)

• *Phức vòng 6 cạnh rất thường gặp*, và cũng phổ biến như dạng vòng 5 cạnh. Ở các phức chất đó, các phối tử no có thể tồn tại ở cấu dạng sao cho đảm bảo được các góc lai hoá sp^3 của chúng và góc hoá trị của kim loại. Chẳng hạn, các phối tử loại trimetylenđiamin thường tạo ra phức với vòng 6 cạnh ở dạng ghế (2.IXa) hơn là ở dạng thuyền (2.IXb) :

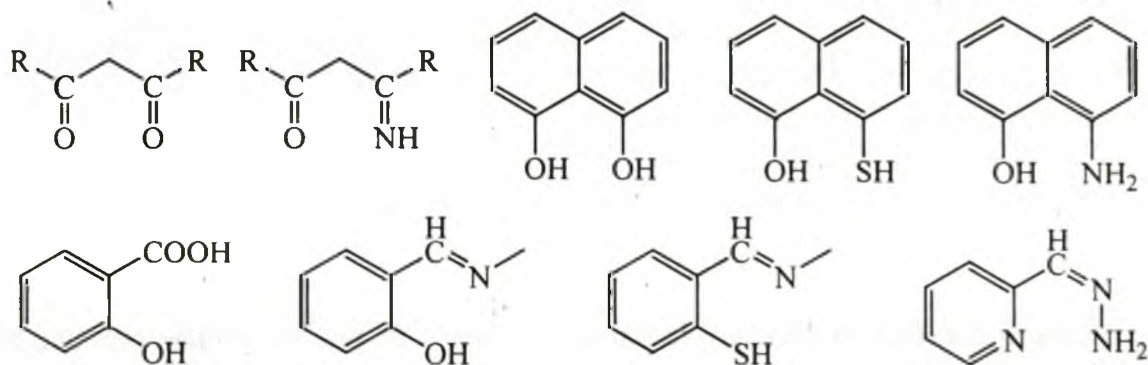


(2.IXa)



(2.IXb)

Các hợp chất chứa hệ liên kết đôi liên hợp như axetylaxeton và dẫn xuất, các vòng thơm với 2 nhóm tạo phức ở vị trí 1,2 cũng đều là những phối tử tạo vòng 6 cạnh, đa số ở dạng phẳng, thí dụ:

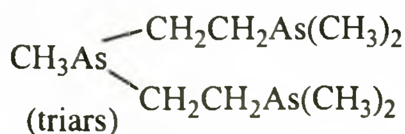


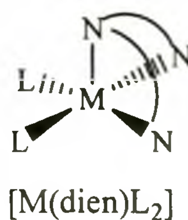
Cũng tương tự như với các phối tử với 2 nguyên tử cho đã nêu ở trên, sự tạo phức với các phối tử 3, 4,... nguyên tử cho sẽ thuận lợi nếu các vòng được tạo ra giữa phối tử và kim loại thuộc loại 5 hoặc 6 cạnh [4, 127, 128, 129].

• *Phối tử dung lượng 3*

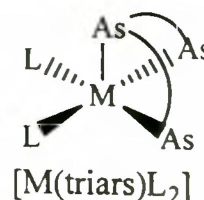
Phối tử dung lượng 3 có thể thuộc loại dễ uốn như đietilentriamin (đien) hoặc bis(3-đimetylasinylpropyl)metylasin (triars). Mỗi phối tử loại này có thể tạo ra 2 vòng khi phối trí, thí dụ:





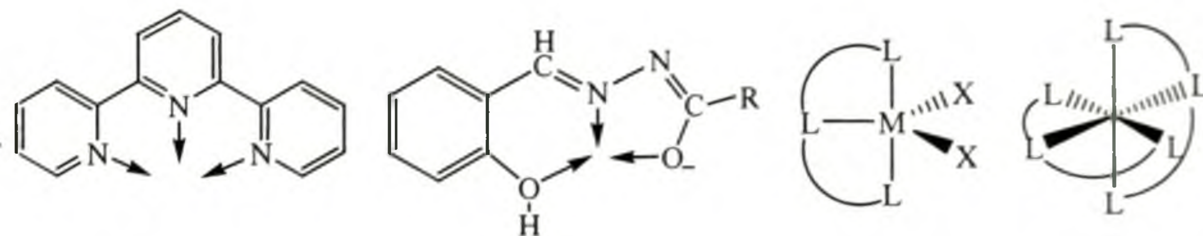


[M(dien)L_2]



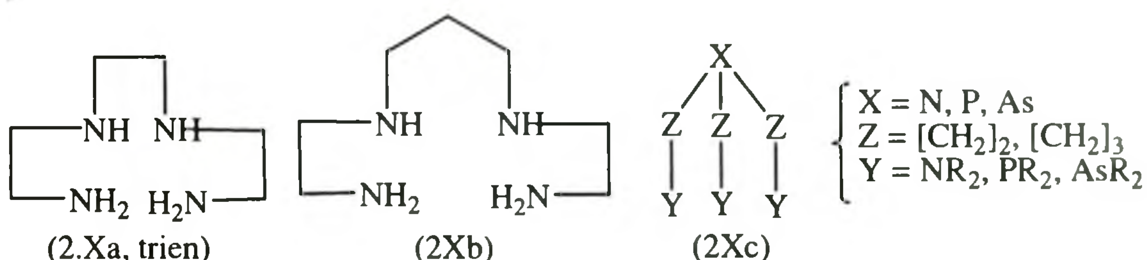
[M(triars)L_2]

Phối tử dung lượng 3 với hệ liên hợp như axylhiđrazon của ađehit salixylic hoặc terpyriđin (terpy) thì thường tạo phức mà 3 nguyên tử cho và ion kim loại cùng nằm trên một mặt phẳng (phối trí phẳng):



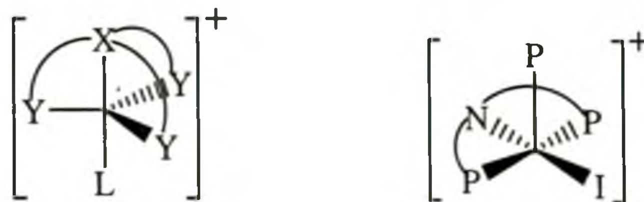
• *Phối tử dung lượng 4 mạch hở*

Có một số phối tử mạch hở dung lượng 4 được dùng là:



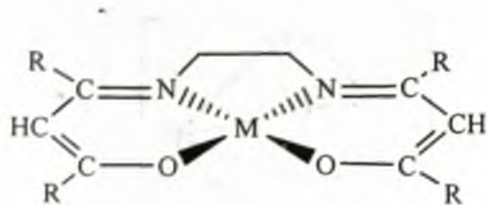


Phối tử loại (2.Xc) được gọi là *phối tử 3 chân*. Các phối tử 3 chân này đặc biệt thích hợp để tạo phức với các ion kim loại mang điện tích 2^+ phối trí kiểu chóp tam giác kép hoặc chóp đa điện khác, thí dụ:

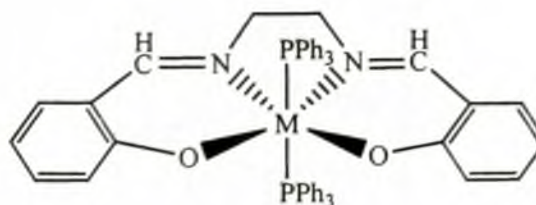


Cần chú ý là các phối tử 3 chân trong 2 phức trên đều chiếm 4 vị trí phối trí tức là chúng là các các phối tử dung lượng 4.

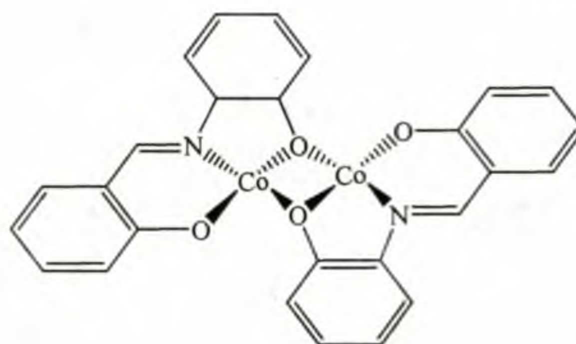
• *Phối tử dung lượng 4 loại bazơ Shift* có khả năng tạo phức với nhiều kim loại. Chúng có cấu tạo rất đa dạng nhưng điểm chủ yếu là nhóm imin N=CH được hỗ trợ bởi một nhóm $-O^-$ hoặc $-S^-$ ở vị trí γ để tạo được dạng vòng 6 cạnh với mật độ electron cao:



(2.XIa)



(2.XIb)



(2.XIc)

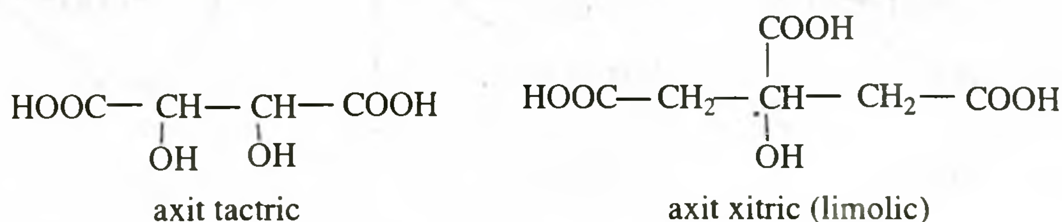
Đa số các phức loại này có cấu trúc phẳng. Phức (2XIc) từng là đối tượng để nghiên cứu sự vận chuyển oxi do nó có khả năng kết hợp với O_2 vào đỉnh tự do của bát diện rồi lại trả lại O_2 trong điều kiện khác (chẳng hạn khi thổi nitơ vào):



$$[CoL] + O_2 \rightleftharpoons [Co(O)_2L]$$

• *Phối tử dung lượng 4 loại axit hiđroxycacboxylic.*

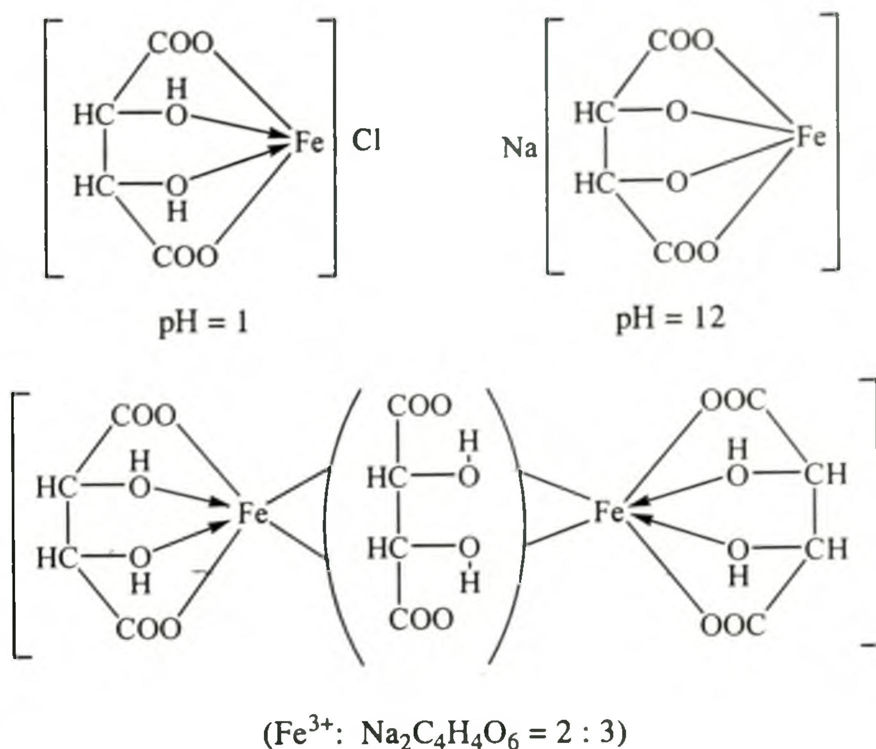
Axit tactric (axit nho) và axit xitric (axit chanh) là 2 axit hiđroxycacboxylic có trong thiên nhiên và cũng là các axit có khả năng tạo phức với nhiều kim loại.



axit tactric

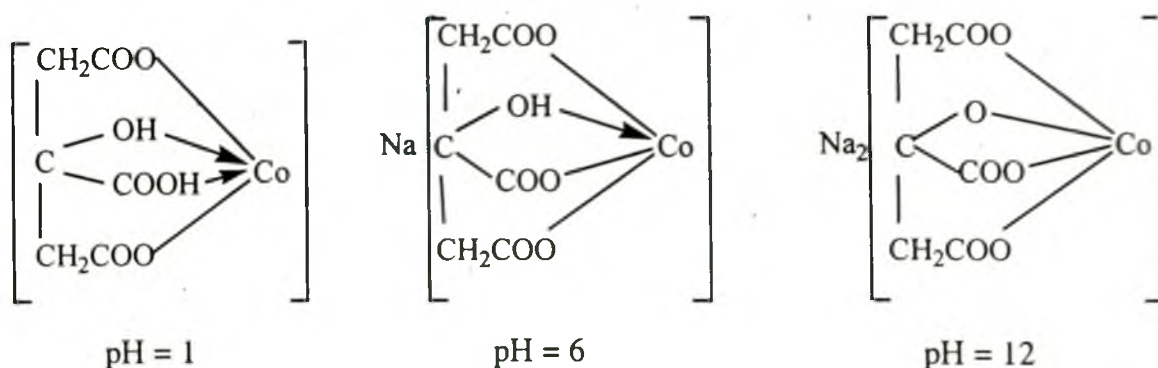
axit xitric (limolic)

Axit tactric thương phẩm có thể ở dạng (+) tactric, dạng (-) tactric, dạng (+, -) tactric (hỗn hợp raxemic) hoặc ở dạng mezo-tactric. Chúng khác nhau về góc quay mặt phẳng ánh sáng phân cực nhưng khả năng tạo phức thì cơ bản là giống nhau. Khi tạo phức chúng có thể đóng vai trò là phối tử dung lượng 2, 3 hoặc 4 tuỳ thuộc vào bản chất của kim loại và vào pH của môi trường. Hơn thế, chúng còn có thể đóng vai trò cầu nối giữa các ion kim loại để tạo ra các phức chất đa nhân. Vì vậy việc xác định công thức cấu tạo các phức chất của chúng với kim loại thường gặp nhiều khó khăn, phức tạp. Chẳng hạn Fe^{3+} tạo với axit tactric hàng chục phức chất đơn nhân, đa nhân, thí dụ:



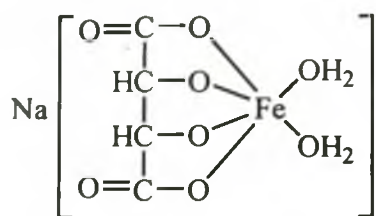
(Fe^{3+}: $Na_2C_4H_4O_6$ = 2 : 3)

Tương tự axit tactric, axit xitric khi tạo phức có thể phối trí ở nhóm COOH, OH, COO^- và nhóm O^-. Phức chất tạo thành có thể là đơn nhân hoặc đa nhân.

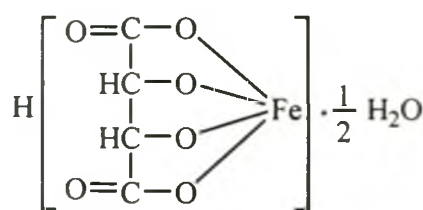


Để điều chế các phức tactrac và xitrat có thể dùng axit tactric, xitric hoặc các muối Na, K của chúng. pH của môi trường phản ứng có ảnh hưởng quyết định đến cấu tạo của phức chất. Nguồn cung cấp ion trung tâm có thể dùng là muối hoặc hiđroxit của kim loại. Phức chất tạo ra có cấu trúc rất đa dạng tuỳ thuộc vào chất đầu và điều kiện tổng hợp chúng.

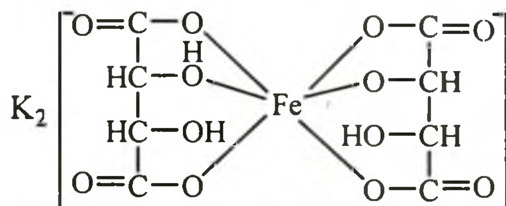
Thí dụ, từ $FeCl_3$, $Na_2C_4H_4O_6$ và Na_2CO_3 chúng tôi thu được phức FeT1; từ $FeCl_3$, $H_2C_4H_4O_6$ và KOH chúng tôi thu được phức FeT2; từ $FeCl_3$ và $H_2C_4H_4O_6$ chúng tôi thu được phức phức FeT3 [18].



(FeT_1)

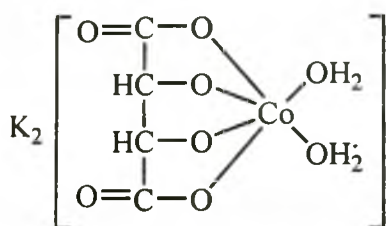


(FeT3)

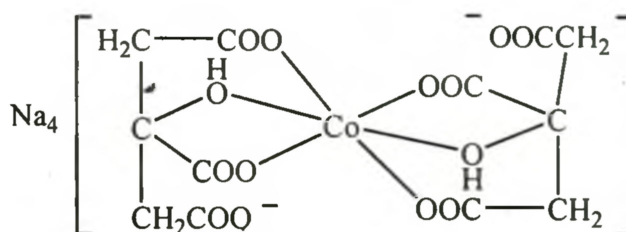


(FeT2)

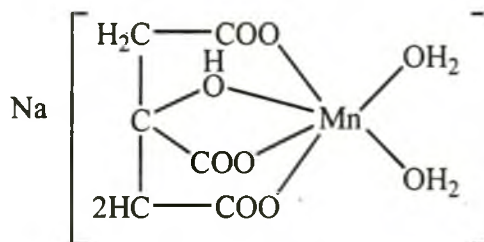
Cho $CoCl_2$ tác dụng với axit tactric trong môi trường kiềm, chúng tôi [19] thu được phức chất CoT1, với natri xitrat ($Na_3C_6H_5O_7$) thu được phức chất CoC1, cho $MnCl_2$ tác dụng với natri xitrat thu được phức chất MnC:



(CoT_1)

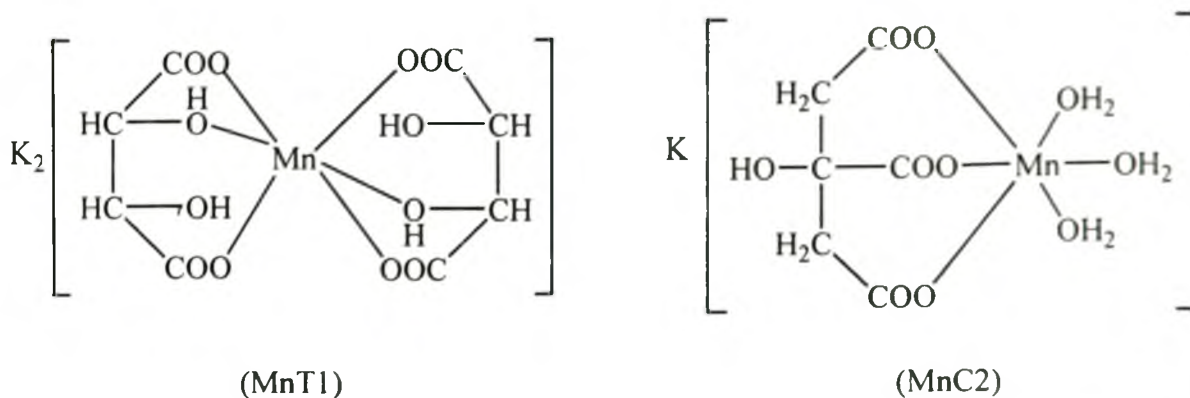


(CoC1)



(MnC1)

Đáng chú ý là khi cho $KMnO_4$ phản ứng với axit tactric hoặc axit xitric chúng tôi đã thu được phức chất tactrat và xitrat của Mn^{2+}, MnT1 và MnC2. Khi đó đã xảy ra phản ứng oxi hoá khử giữa chúng mà kết quả là ion MnO_4^- bị khử thành Mn^{2+} còn một phần axit hữu cơ thì bị oxi hoá thành CO_2 và H_2O, phần còn lại tham gia tạo phức với Mn^{2+} [19].

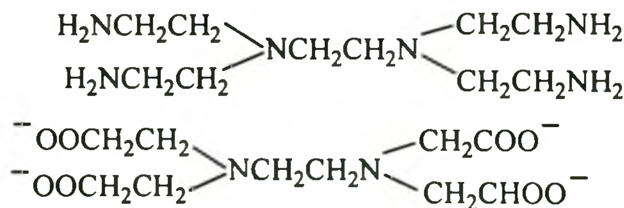


(MnT1) (MnC2)

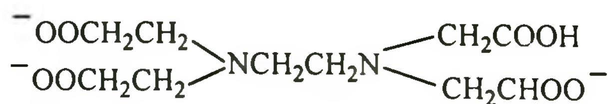
Chúng tôi đã sử dụng các phức chất tactrat và xitrat của Fe, Co, Mn kể trên để tạo màu cho granit nhân tạo bằng công nghệ in lưới [18, 19, 20]. Chúng có độ tan trong nước tốt, dung dịch của chúng có khả năng thấm sâu vào xương gốm, sau khi nung các phối tử hữu cơ bị cháy hết, các hợp chất của kim loại tạo ra trong gốm làm cho gốm có các màu sắc khác nhau.

• *Phối tử dung lượng 5 và 6*

Phối tử dung lượng 6 được sử dụng đầu tiên trong chuẩn độ tạo phức thuộc loại hexamin $(H_2NCH_2CH_2)_2NCH_2CH_2N(CH_2CH_2NH_2)_2$. Nhưng nó chỉ tạo phức bền với cation của một số kim loại như Co, Ni, Cu, Zn, Cd, và Hg. Ngược lại $EDTA^{4-}$ và $HEDTA^{3-}$ lại có khả năng tạo phức bền với hầu hết kim loại trừ kim loại kiềm.



$(EDTA^{4-})$

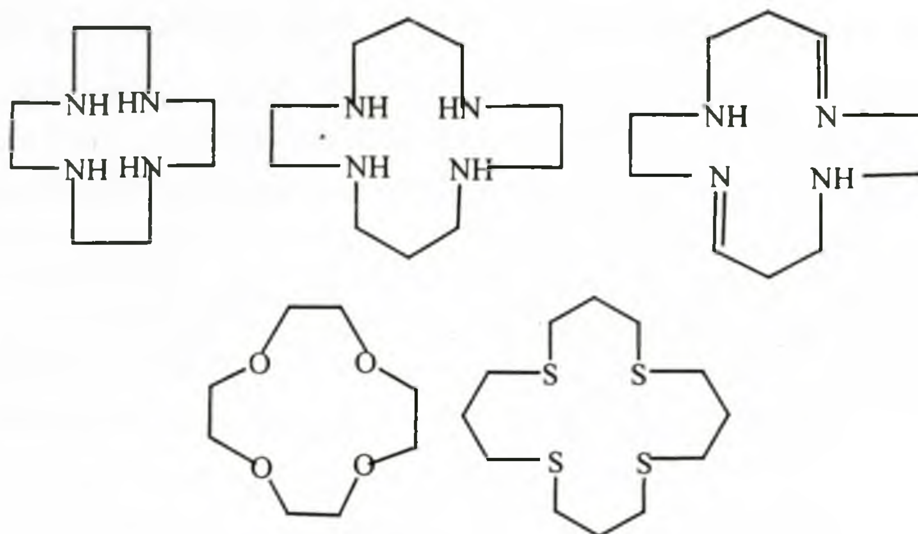


$(HDTA^{3-})$

Khi tạo phức, 4 proton của H_4EDTA bị thay thế bởi ion kim loại, do đó hằng số bền của phức phụ thuộc vào pH. Vì vậy để tổng hợp phức cần chọn giá trị pH thích hợp, chẳng hạn có thể sử dụng môi trường đệm amoni (NH_3 + NH_4Cl) đối với kim loại mà phức với NH_3 kém bền hơn phức với EDTA.

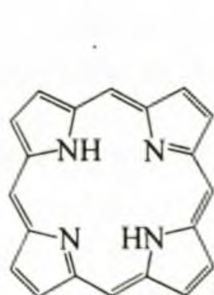
• *Phối tử vòng lớn [15, 16]*

Phối tử vòng lớn dung lượng 4 thuộc loại amin, ete, thioete thường gặp là:

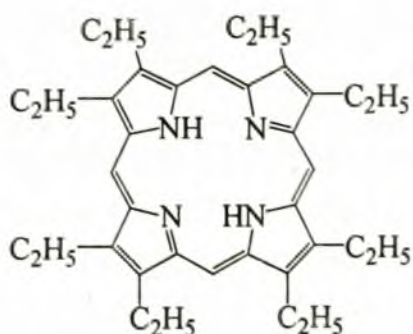


Phức của các phối tử loại vòng này thường bền hơn so với phức của các phối tử mạch hở tương ứng. Ete [4]-crown chỉ tạo phức với Li^+ mà không tạo phức với các kim loại kiềm lớn hơn.

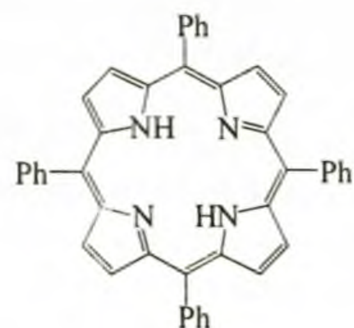
Phối tử vòng lớn với các liên kết đôi liên hợp có ý nghĩa hết sức quan trọng đối với sự sống. Phức của porphyrin với Mg^{2+} (clorophin) trong diệp lục tố đóng vai trò quyết định trong quá trình quang hợp của cây xanh (mục 1.1.2b). Không kém phần quan trọng là phức của porphyrrin với Fe^{2+} (gọi là hem). Trong hemoglobin phức hem đóng vai trò vận chuyển O_2 từ phổi tới các tế bào và thu nhận CO_2 từ tế bào chuyển về phổi để thải ra ngoài cơ thể. Người ta đã tổng hợp ra các phối tử tương tự porphyrin. Đó là porphin (2.XIIa), octaetylporphyrin (2.XIIb) và meso-tetraphenyl-porphyrin (2.XIIc)



(2.XIIa)



(2.XIIb)

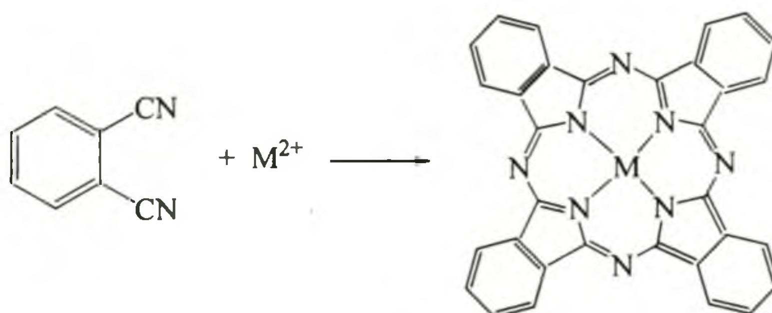


(2.XIIc)

Hầu hết các kim loại đều phối trí được với porphin và porphyrin nêu trên. Phức chất của chúng được tổng hợp trực tiếp từ muối của kim loại với phối tử trong các dung môi hữu cơ như DMF. Người ta có thể đưa vào nhân benzen của 2.XIIc nhóm SO_3H để làm cho nó tan được trong nước và tan trong metanol. Phức với các porphin còn có thể tổng hợp nhờ tương tác porphin với các phức cacbonyl, phức axetyl-

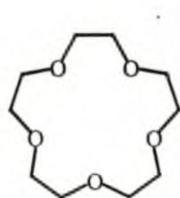
axetonat, phức hiđrua... của kim loại.

Phtaloxiamin là phối tử loại N_4 vòng lớn được nghiên cứu sớm nhất. Nó được tổng hợp bằng phản ứng của phtalonittrin với halogenua kim loại, ở đây ion kim loại thực chất đóng vai trò như "khuôn đúc" để cho phản ứng xảy tạo vòng xảy ra:



Các phức chất loại phtaloxiamin rất bền nhiệt, chúng thăng hoa trong chân không ở 300^{0}C và có cường độ màu rất mạnh. Chúng là những chất màu thương mại rất quan trọng.

Loại phối tử vòng lớn thích hợp đối với ion kim loại kiềm và kiềm thổ là ete crao (2.XIIIa,b,c) và cryptant (2.XIII.d):



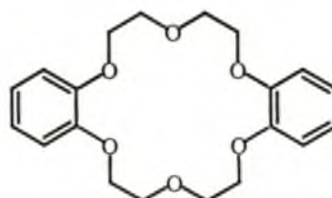
[15]-Crao-5

(2.XIIIa)



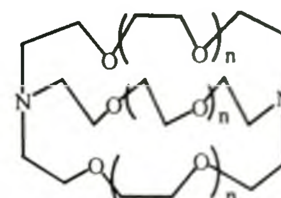
[18]-Crao-6

(2.XIIIb)



Đibenzo[18]-Crao-6

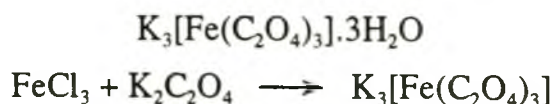
(2.XIIIc)



(2.XIIId)

2.2.5. Thực hành tổng hợp phức chất từ các hợp chất đơn giản của kim loại

a. Kali trioxalatoferrat (IV) [18]



$$K_3[Fe(C_2O_4)_3].3H_2O$$

$$FeCl_3 + K_2C_2O_4 \longrightarrow K_3[Fe(C_2O_4)_3]$$

Hòa tan 1,61 g $FeCl_3$ vào 10 ml nước thu được dung dịch 1. Hòa tan 5,52 g $K_2C_2O_4$ vào 30 ml nước thu được dung dịch 2. Cho từ từ dung dịch 2 vào dung dịch 1 và khuấy liên tục trên máy khuấy. Thời gian phản ứng là 60 phút. Cho rượu tuyệt đối vào dung dịch phản ứng. Từ dung dịch xuất hiện kết tủa. Rửa nhanh sản phẩm bằng nước lạnh, rửa nhiều lần bằng rượu 70° để loại hết ion Cl^- (kiểm tra bằng $AgNO_3$). Làm khô sản phẩm trong bình hút ẩm. Thu được 3,51 g tinh thể màu xanh lục $K_3[Fe(C_2O_4)_3].3H_2O$. Hiệu suất 81,06%. Kết tinh lại sản phẩm trong nước.

b. Hexaamminniken(II) clorua [22]



$$[Ni(NH_3)_6]Cl_2$$



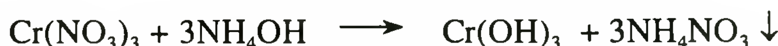
$$NiCl_2 + 6NH_4OH \longrightarrow [\,Ni(NH_3)_6]Cl_2 + 6H_2O$$

Thêm 1 lượng dư dung dịch amoniac đậm đặc vào niken clorua đến khi hòa tan hoàn toàn niken hiđroxit. Lọc dung dịch phản ứng và thêm vào nước lọc từng lượng nhỏ dung dịch amoniac đậm đặc đã được bão hòa bởi amoni clorua và khuấy. Sau 1 thời gian, lọc thu được kết tủa màu tím xanh. Rửa sản phẩm bằng một lượng không lớn dung dịch amoniac đậm đặc và làm khô giữa các tờ giấy lọc.

c. Monoaquotrifomatocrom(III) [23]



$$[Cr(HCOO)_3(H_2O)].1/3\ H_2O$$



$$Cr(NO_3)_3 + 3NH_4OH \longrightarrow Cr(OH)_3 + 3NH_4NO_3 \downarrow$$



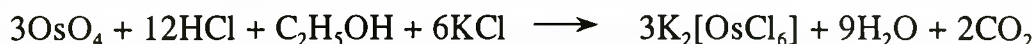
$$Cr(OH)_3 + 3HCOOH \longrightarrow [Cr(HCOO)_3(H_2O)] + 2H_2O$$

Cho 12 g $Cr(NO_3)_3.9H_2O$ tác dụng với dung dịch amoniac thu được 4,17 g $Cr(OH)_3.2H_2O$ (vừa mới điều chế), 7 ml HCOOH 85% (30 mmol) và 50 ml nước trong vòng 15 giờ, ở nhiệt độ 100°C, có lắp sinh hàn hồi lưu và khuấy liên tục. Lọc dung dịch.Từ dung dịch dần dần tách ra tinh thể lăng trụ, màu xanh... Lọc rửa sản phẩm bằng nước lạnh, rượu, axeton. Làm khô trong bình hút ẩm. Thu được 8,4 g $[Cr(HCOO)_3(H_2O)].1/3\ H_2O$. Hiệu suất 50%. Kết tinh lại sản phẩm trong nước.

d. Kali hexacloroocmiat(IV) [14]



$$K_2[OsCl_6]$$



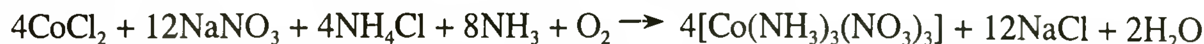
$$3OsO_4 + 12HCl + C_2H_5OH + 6KCl \longrightarrow 3K_2[OsCl_6] + 9H_2O + 2CO_2$$

Đổ 1 g OsO_4 vào bình cầu đựng 10 ml HCl 20 %. Thêm vào bình cầu đó vài ml rượu etylic và đun nóng (có lắp ống sinh hàn ngược) cho đến khi màu vàng nhạt của dung dịch không bị biến đổi thành màu nâu tối nữa và sau đó biến thành màu vàng đỏ. Làm bay hơi dung dịch đến trạng thái xiro và làm lạnh từ từ. Từ dung dịch tách ra những tinh thể lớn. Hòa tan tinh thể sản phẩm trong HCl sau đó thêm nước vào để nồng độ của HCl giảm đến 7%. Để thu được $K_2[OsCl_6]$ kết tủa người ta dùng dung dịch KCl 15 % (lấy một lượng dư không nhiều). Lọc rửa sản phẩm tách ra bằng dung dịch HCl loãng và rượu. Kết tinh lại sản phẩm từ dung dịch HCl loãng.

e. Trinitratotriammincoban(III) [22]



$$[Co(NH_3)_3(NO_3)_3]$$



$$4CoCl_2 + 12NaNO_3 + 4NH_4Cl + 8NH_3 + O_2 \longrightarrow 4[Co(NH_3)_3(NO_3)_3] + 12NaCl + 2H_2O$$

Cho 9 g $CoCl_2$ vào 25 ml nước thu dung dịch 1. Cho 10 g NH_4Cl và 14 g $NaNO_3$ vào 75 ml nước thu dung dịch 2. Trộn lẫn 2 dung dịch và làm lạnh. Thêm vào

hỗn hợp dung dịch lạnh trên 50 ml dung dịch amoniac 20 %. Sau đó sục dòng không khí mạnh vào hỗn hợp phản ứng trong vòng 2 giờ. Dung dịch phản ứng có màu nâu tối. Rót dung dịch vào chén sứ và để yên vài ngày trong bình hút ẩm đến khi thể tích dung dịch còn 1 nửa. Lọc, rửa tinh thể sản phẩm màu vàng tách ra bằng nước lạnh nhiều lần cho đến khi loại hết ion Cl^- (kiểm tra bằng dung dịch $AgNO_3$). Làm khô sản phẩm trong không khí.

g. Hexaammincoban(III) clorua [22]



$$[Co(NH_3)_6]Cl_3$$



$$4CoCl_2 + 4NH_4Cl + 20NH_3 + O_2 \longrightarrow 4[Co(NH_3)_6]Cl_3 + 2H_2O$$

Hòa tan 24 g $CoCl_2.6H_2O$ và 16 g NH_4Cl trong 40 - 50 ml nước và đun nóng nhẹ. Thêm vào dung dịch 3 - 4 g bột than hoạt tính (than gỗ) và 50 ml dung dịch amoniac đậm đặc. Sau đó sục nhẹ dòng không khí qua hỗn hợp dung dịch phản ứng. (Để oxi hóa Co (II) có thể dùng H_2O_2 vào hỗn hợp phản ứng theo tỉ lệ 2 mol $CoCl_2$: 1 mol H_2O_2). Lọc kết tủa tách ra cùng với than. Thêm vào nước lọc 50 - 70 ml nước và đun sôi để đuổi amoniac dư. Sau đó thêm 10 - 15 ml HCl vào hỗn hợp phản ứng. Đun nóng và lọc than ra khỏi dung dịch nóng. Thêm vào nước lọc 400 ml dung dịch HCl (d = 1,19) và làm lạnh đến 0°C. Lọc kết tủa, rửa bằng từng lượng nhỏ rượu loãng, sau bằng rượu 96° rồi làm khô ở 60 - 70°C.

h. Điclorotetrapyriđinrođi(III)clorua [14]



$$[Rh(Py)_4Cl_2].6H_2O; \quad M = 633,77$$



$$RhCl_3 + 4Py \longrightarrow [Rh(Py)_4Cl_2]Cl$$

Thêm một lượng dư pyriđin vào dung dịch nước của 1g $RhCl_3$ (lấy theo tỉ lệ 20 mol pyriđin : 1mol $RhCl_3$). Ở điều kiện đó, dung dịch trong suốt. Khi đun nóng, nó chuyển thành màu vàng. Đổ dung dịch vào bình cầu, rồi đậy bằng mặt kính đồng hồ và đun nóng trên bếp cách thủy 2 giờ. Khi làm lạnh, từ dung dịch phản ứng tách ra 1 lượng lớn tinh thể hình lăng trụ và hình lá lấp lánh. Nếu thêm 1 thể tích HCl đậm đặc (bằng thể tích của dung dịch phản ứng) vào dung dịch phản ứng thì một lượng sản phẩm nữa được tách ra. Sau khi làm lạnh hoàn toàn, lọc, rửa tinh thể sản phẩm bằng dung dịch HCl loãng (1:1) để đuổi Py.HCl, sau rửa bằng nước để đuổi lượng lớn HCl tự do đi, chất rắn được kết tinh lại bằng một lượng nước nóng tối thiểu. Khi làm lạnh, từ dung dịch tách ra một lượng lớn kết tủa. Lọc, rửa và làm khô sản phẩm trong dòng không khí khô và làm khô ở 100°C. Hiệu suất 90%.

i. Tổng hợp phức chất $K_4[Mn(C_6H_5O_7)(H_2O)_3].8H_2O$ [20]

Hoà tan 31,6 g $KMnO_4$ trong 200 ml H_2O. Đun nóng dung dịch trên bếp điều nhiệt đến 50-60°C. Thêm từ từ 84g tinh thể axit citric vào dung dịch, thêm tiếp 117,6g Na_3Cit, khuấy liên tục dung dịch. Phản ứng xảy ra mạnh, tỏa nhiệt, thời gian

phản ứng là 1 giờ. Dung dịch sau phản ứng có màu nâu đỏ đậm.

Lọc dung dịch, cô đặc trên bếp cách thủy. Để sau 10 ngày thu được tinh thể màu nâu nhạt, hình khối. Sau khi kết tinh lại thu được tinh thể màu nâu sáng.

2.3. TỔNG HỢP PHỨC CHẤT NHỜ PHẢN ỨNG THAY THẾ PHỐI TỬ

2.3.1 Tổng hợp phức chất dựa vào dãy hoạt động phối trí [1, 13]

Để tổng hợp các phức chất chứa các phối tử khác nhau, người ta thường dùng phản ứng thay thế phối tử có sẵn trong cầu phối trí bằng phối tử khác. Ta hãy xét phản ứng tổng quát sau:



$$ML_n \ + \ X \rightleftharpoons ML_{n-1}X \ + \ L$$

Hai yếu tố ảnh hưởng đến cân bằng trên là ái lực của phối tử L, X trong sự tạo phức với M và nồng độ của chúng.

Sự biến thiên năng lượng Gip, ΔG, đối với cân bằng trên được biểu diễn như sau:

$$\Delta G = -RT\ln K \ + \ RT\sum\nu_i \ln a_i$$

ở đây a_i là hoạt độ của tiểu phân i và ν_i là hệ số tỉ lượng, ν_i dương đối với sản phẩm và âm đối với chất đầu. Nếu tất cả các tiểu phân đều ở trạng thái tiêu chuẩn ($a_i = 1$) thì:

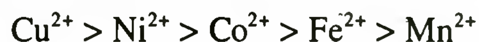
$$\Delta G = \Delta G^0 = -RT\ln K$$

Khi xác định được giá trị K người ta dễ dàng sắp xếp các phối tử theo một trật tự về ái lực tạo phức với ion kim loại. Chẳng hạn, đối với Pt^{2+} và Pt^{4+} người ta thu được ***"dãy hoạt động của các phối trí"*** mà theo đó phối tử đứng trước có thể đẩy phối tử đứng sau ra khỏi cầu phối trí trong điều kiện chuẩn:



PR_3, $S_2O_3^{2-}$, thioure > I^-, SCN^- > NO_2^- > Br^- > NH_3, Py, Cl^- > H_2O, HO^- > SO_4^{2-}, NO_3^-, ClO_4^-

Trật tự trong dãy hoạt động phối tử nêu trên rõ ràng là không tuân theo thứ tự về lực bazơ Bronstet mà phù hợp với trật tự về sự phân cực hoá tức là tính mềm của các phối tử (mục 1.1.3). Trong sự tạo thành liên kết M – L, cả L và M đều có phần đóng góp vì thế các ion kim loại khác nhau dù có cùng điện tích cũng có ái lực khác nhau với cùng một phối tử. Thí dụ ái lực với NH_3 của một số ion kim loại sắp xếp như sau:



$$Cu^{2+} > Ni^{2+} > Co^{2+} > Fe^{2+} > Mn^{2+}$$

Chính vì vậy mà dãy hoạt động phối trí của ion kim loại này sẽ khác với của ion kim loại kia.

Bởi vì H_2O thường đứng cuối dãy hoạt động phối trí chính vì vậy có rất nhiều trường hợp phức chất được tạo thành dễ dàng khi cho phối tử hoạt động hơn nước vào dung dịch muối kim loại. Khi đó phản ứng thế nước bằng phối tử xảy ra, thí dụ:



$$[Ni(H_2O)_2]^{2+} + 6NH_3 \longrightarrow [Ni(NH_3)_6]^{2+} + 6H_2O$$



$$[Cu(H_2O)_6]^{2+} + 4NH_3 \longrightarrow [Cu(NH_3)_4]^{2+} + 6H_2O$$

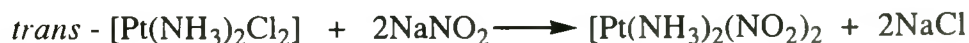
Việc thay thế phối tử kém hoạt động bằng phối tử hoạt động hơn là thuận lợi do $\Delta G^0 < 0$, vì thế nó được thực hiện dễ dàng và được gặp phổ biến đối với mọi kim loại, thí dụ:



$$K_2[PtCl_4] + 4KCNS \longrightarrow K_2[Pt(CNS)_4] + KCl$$



$$cis\text{ - }[Pt(NH_3)_2Cl_2 + 2NaNO_2 \longrightarrow [Pt(NH_3)_2(NO_2)_2] + 2NaCl$$



$$trans\text{ - }[Pt(NH_3)_2Cl_2] + 2NaNO_2 \longrightarrow [Pt(NH_3)_2(NO_2)_2 + 2NaCl$$



$$K_2[PtCl_4] + 2KNO_2 \longrightarrow K_2[Pt(NO_2)_2Cl_2] + 2KCl$$



$$[Pt(NH_3)_4Cl_2]Cl_2 + KNO_2 \longrightarrow [Pt(NH_3)_4NO_2Cl]Cl + KCl$$



$$Na_3[Rh(NO_2)_6] + 2Py + NH_4Cl \longrightarrow NH_4[RhPy_2(NO_2)_4] + 2NO_2 + NaCl$$

Có nhiều trường hợp cần phải thay thế phối tử hoạt động hơn bằng phối tử kém hoạt động hơn. Khi đó người ta vận dụng nguyên lí Lơ Satơliê bằng cách dùng một lượng dư lớn phối tử cần đưa vào cầu phối trí, giảm nồng độ phối tử cần loại khỏi cầu phối trí hoặc kết tủa phức tạo thành để tách nó ra khỏi cân bằng... Ta có thể thấy rõ điều này qua các thí dụ thế Cl^- bằng SO_4^{2-} hoặc H_2O sau đây:

Cho $[Co(NH_3)_5Cl]Cl_2$ tác dụng với H_2SO_4 đặc đun nóng trên bếp cách thuỷ để đuổi HCl trong vòng 4 giờ. Làm lạnh người ta thu được phức kết tinh $[Co(NH_3)_5SO_4]HSO_4 . H_2O$.

Hoà tan 10 g $[Co(NH_3)_5Cl]Cl_2$ vào 75 ml H_2O và 50 ml dung dịch NH_3 10%. Khuấy mạnh. Sau đó trung hoà hỗn hợp phản ứng bằng axit oxalic người ta thu được kết tủa $[Co(NH_3)_5H_2O]_2C_2O_4.4H_2O$.

2.3.2. Tổng hợp phức chất dựa vào dãy ảnh hưởng *trans* [24, 25]

I. I. Trernhiev là người đầu tiên nêu lên ảnh hưởng mạnh của phối tử trong cầu phối trí đến tốc độ thế phối tử ở vị trí *trans* (tức là làm yếu liên kết ở vị trí *trans*). Các kết quả nghiên cứu tiếp theo đã được đúc kết thành "quy luật ảnh hưởng *trans*" mà nội dung cơ bản của nó là: đối với phức vuông phẳng và bát diện của Pt^{2+}, Pt^{4+}, Pd^{2+}, Ir^{3+}, Rh^{3+}, Co^{3+} và một số ion kim loại khác, *hiệu ứng trans* (hiệu ứng làm yếu liên kết ở vị trí *trans*) của các phối tử giảm theo trật tự sau:

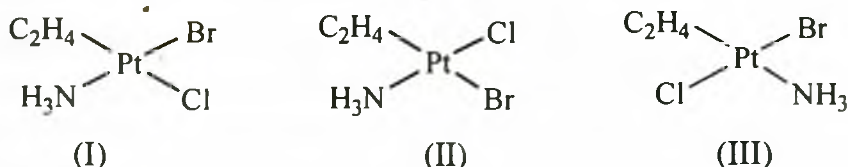


$$CO \approx CN^- \approx C_2H_4 > R_2S > PR_3;\ H^- > CH_3^- > C_6H_5^- > NO_2^- > I^- > SCN^- >$$



$$> Br^- > Cl^- > F^- > Py > RNH_2 > NH_3 > H_2O$$

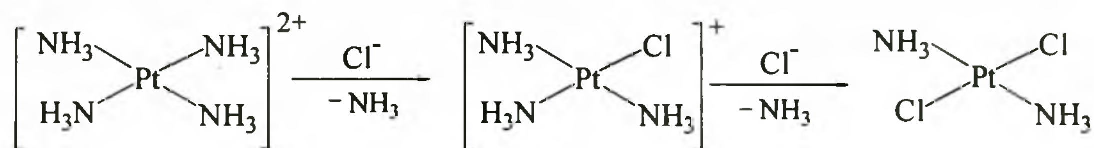
Có thể minh hoạ cho hiệu ứng *trans* bằng thí dụ về phản ứng của các chất đồng phân sau:



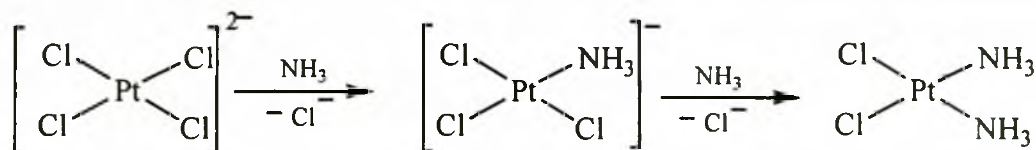
Với dung dịch $AgNO_3$, phức I cho kết tủa AgCl, phức II cho kết tủa AgBr còn phức III không phản ứng. Rõ ràng rằng etilen có hiệu ứng *trans* mạnh nhất, nó làm yếu liên kết ở vị trí *trans* khiến cho các phối tử ở vị trí *trans* dễ dàng bị thế bằng các phối tử khác.

Hiệu ứng *trans* được vận dụng rất hữu hiệu trong tổng hợp các phức vuông phẳng và phức bát diện, chẳng hạn, để lựa chọn con đường tổng hợp các đồng phân *cis-* và *trans*-$[Pt(NH_3)_2Cl_2]$:

Để điều chế đồng phân *trans*, người ta cho $[Pt(NH_3)_4]^{2+}$ tác dụng với Cl^-. Ion Cl^- thứ hai ưu tiên thế vào vị trí *trans* so với Cl chứ không phải vị trí *trans* so với NH_3:

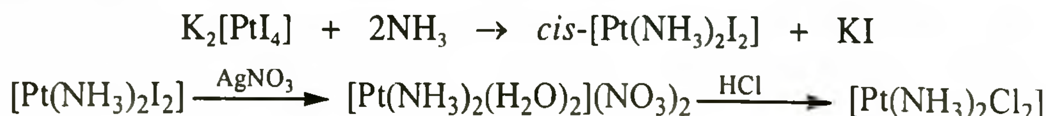


Để tổng hợp đồng phân *cis*, người ta cho $[PtCl_4]^{2-}$ tác dụng với amoniac. Sau khi phân tử NH_3 thứ nhất thế vào cầu phối trí, phân tử NH_3 thứ hai sẽ thế vào vị trí *trans* so với clo chứ không phải vị trí *trans* so với NH_3:



cis-điamminđicloroplatinat(II), tên thương mại là cisplatin, có tác dụng kìm hãm rất mạnh sự phát triển của tế bào ung thư vì thế nó được sử dụng rộng rãi trong chữa trị các bệnh khối u. Đồng phân *trans* không có hoạt tính đó. Cisplatin điều chế theo phương pháp trên vẫn có lẫn một lượng đáng kể đồng phân *trans* rất khó tinh chế nên không đáp ứng được tiêu chuẩn làm dược liệu. Trong patent của R. N. Rhoda [26], tác giả phải đi qua phức chất với phối tử là iot, vì iot có ảnh hưởng *trans* mạnh hơn nhiều so với clo, nên thu được cisplatin sạch hơn:

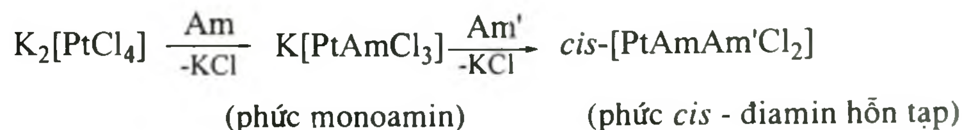
$$K_2[PtI_4] + 2NH_3 \rightarrow cis\text{-}[Pt(NH_3)_2I_2] + KI$$



$$[Pt(NH_3)_2I_2] \xrightarrow{AgNO_3} [Pt(NH_3)_2(H_2O)_2](NO_3)_2 \xrightarrow{HCl} [Pt(NH_3)_2Cl_2]$$

Sau nhiều năm nghiên cứu, chúng tôi đã tìm được phương pháp tổng hợp cisplatin tinh khiết bằng cách bảo vệ vị trí *cis* trong quá trình phản ứng.

Người ta nhận thấy rằng các phức *cis*-điamin không đồng nhất (chứa 2 amin khác nhau) của Pt(II) cũng có hoạt tính kìm hãm tế bào ung thư, có trường hợp còn mạnh hơn cisplatin. Tuy nhiên, việc điều chế các phức *cis*-điamin không đồng nhất còn khó khăn hơn so với điều chế cisplatin. Vận dụng quy luật ảnh hưởng *trans*, con đường hợp lí để tổng hợp các phức *cis*-điamin không đồng nhất của Pt là:



Chất chìa khóa và cũng là chất khó tổng hợp nhất là phức monoamin, bởi vì tương tác của $K_2[PtCl_4]$ với amin có thể dẫn đến nhiều sản phẩm khác nhau. Thứ nhất, phản ứng luôn có xu hướng tạo ra phức điamin trung hoà dễ tách ra khỏi môi trường phản ứng:



Thứ hai, khi tiến hành phản ứng trong môi trường axit để giảm nồng độ của amin tự do, thì hiệu suất phức monoamin tăng lên nhưng nó lại bị tách ra với cầu ngoại là ion phức:



Thứ ba, phức monoamin là phức điện li nên tan tốt trong nước, việc tách chúng ra khỏi hỗn hợp sau phản ứng luôn là việc khó khăn. Hơn thế, việc tinh chế phức monoamin bằng cách kết tinh lại cũng phức tạp vì ở nhiệt độ cao rất dễ xảy ra phản ứng tạo phức điamin:



Trong nhiều công trình, chúng tôi đã góp phần hoàn thiện việc tổng hợp các phức monoamin của Pt(II) mà amin lần lượt là: NH_3, $MeNH_2$, $EtNH_2$, Py [27, 28]. Trong số đó những mono amin được tổng hợp lần đầu tiên là: K[Pt(quinolin)Cl_3] [29], K[Pt(peperidin)Cl_3] [30], K[Pt(mopholin)Cl_3] [30], $K[Pt(RC_6H_4NH_2)Cl_3]$ với $RC_6H_4NH_2$ là *o*-, *m*-, *p*-$CH_3C_6H_4NH_2$. Cho các monoamin điều chế được phản ứng với các amin béo, thơm, dị vòng khác nhau, chúng tôi đã thu được những dãy *cis*-điamin hỗn tạp (không thuần) sau:

- *Cis*-[Pt(Quinolin)AmCl_2] với Am là: $MeNH_2$, $EtNH_2$, Me_2NH, Et_2NH, $C_6H_{11}NH_2$ (xiclohexylamin), OC_4H_8NH (mopholin), $C_5H_{10}NH$ (piperidin), $C_6H_5NH_2$, $C_6H_5CH_2NH_2$, *p*-$MeOC_6H_4NH_2$, *o*-$MeOC_6H_4NH_2$, *m*-$MeOC_6H_4NH_2$, *p*-$MeC_6H_4NH_2$, C_6H_5NHMe, $C_6H_5NMe_2$ [31, 32, 33, 34, 35].

• *Cis*-[Pt(mopholin)$AmCl_2$] với Am là: $C_6H_5NH_2$, *o, p*-$MeC_6H_5NH_2$, *p*-$MeOC_6H_4NH_2$, *p*-$EtOC_6H_4NH_2$, piridin, quinolin, $C_6H_5CH_2CH_2NH_2$, α-naphtylamin, $MeNH_2$, Me_2NH, $EtNH_2$, Et_2NH [36, 37, 38].

• *Cis*-[Pt(Piperidin)$AmCl_2$] với Am là: $C_6H_5NH_2$, *o, m, p*-$MeC_6H_4NH_2$, *o, m, p*-$MeOC_6H_4NH_2$, *m*-$HOC_6H_4NH_2$, *p*-$EtOC_6H_4NH_2$, α-naphtylamin, pyridin, $C_6H_5CH_2NH_2$, $C_6H_5CH_2CH_2NH_2$, $MeNH_2$, Me_2NH, $EtNH_2$, Et_2NH [39, 40, 41, 42, 43].

• *Cis*-[$PtPyAmCl_2$] với Am là: $C_6H_5NH_2$, *o, m, p*-$MeC_6H_4NH_2$; *o, m, p*-$MeOC_6H_4NH_2$ [44, 45, 46].

• *Cis*-[Pt($C_6H_5NH_2$)$AmCl_2$] với Am là: *o, p*-$MeC_6H_4NH_2$; $C_6H_5CH_2CH_2NH_2$, $C_6H_5CH_2NH_2$, C_6H_5NHMe, $C_6H_5NMe_2$, naphtylamin, 3,5-đimetylpiriđin, 8-hiđoxyquinolin [47, 48].

Chúng tôi nhận thấy rằng phản ứng thế clo trong ion phức $[PtAmCl_3]^-$ bởi các amin béo bậc 1 và bậc 2 ($MeNH_2$, $EtNH_2$...) và các amin dị vòng như pyridin, quinolin... xảy ra dễ dàng hơn so với các amin thơm *o, m, p*-$RC_6H_5NH_2$. Các amin béo bậc 3 như Me_3N, Et_3N, $C_6H_5NMe_2$ hầu như không tham gia phản ứng, trong khi đó các amin lớn như quinolin, α-naphtylamin lại tham gia phản ứng bình thường. Bằng phương pháp phổ cộng hưởng từ hạt nhân (mục 6.5.1, 6.5.2), chúng tôi đã chứng tỏ rằng các nhân thơm như pyriđin, quinolin naphtalen do có cấu tạo phẳng nên khi nằm vuông góc với mặt phẳng phối trí của Pt(II) thì không gây cản trở không gian đối với các nhóm thế ở vị trí *cis*, còn các amin béo bậc 3 do cấu trúc cồng kềnh không phẳng nên khó thế vào vị trí *cis* so với các amin khác.

Một phối tử không những có ảnh hưởng đến phối tử ở vị trí *trans* mà còn có ảnh hưởng đến cả phối tử ở vị trí *cis* so với nó. Ví dụ: tốc độ thế một Cl hoặc Br bằng NH_3 hoặc Py ở phức $K_2[PtX_4]$ nhỏ hơn ở phức $K[PtAmX_3]$, (X = Cl, Br), (Am = NH_3, Py) khoảng 3 ÷ 6 lần [56]. Điều đó cho thấy phối tử amin đã làm cho Cl, hoặc Br ở vị trí *cis* dễ bị thay thế hơn (linh động hơn), đó chính là ảnh hưởng *cis*. Từ việc hệ thống hóa các dữ kiện thực nghiệm có liên quan, A. A. Ginber và Yu. I. Kukuskin [57] đã thiết lập được *dãy ảnh hưởng cis* đối với phức chất của Pt(II) như sau:



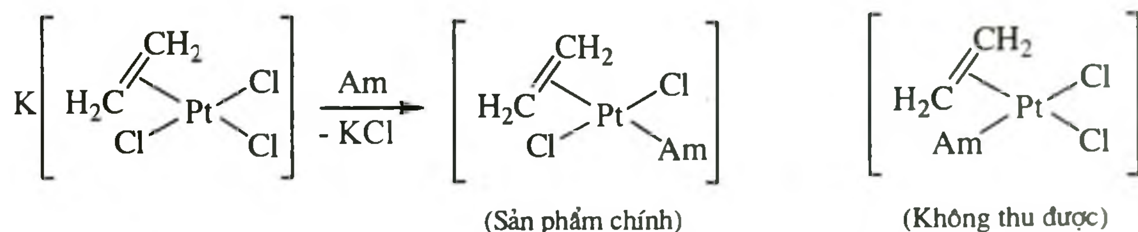
$$Me_2SO > Et_2SO > Pr_2SO \sim Et_2S \approx Py > NH_3 > Cl^- > C_2H_4$$

Nếu so sánh với *dãy ảnh hưởng trans* của I. I. Chernyaev ta thấy C_2H_4 có ảnh hưởng *trans* vào loại mạnh nhất (đứng hàng đầu dãy ảnh hưởng *trans*) thì lại là phối tử có ảnh hưởng *cis* vào loại yếu nhất.

Cần lưu ý rằng phản ứng thế phối tử chịu sự chi phối của nhiều yếu tố. Qui tắc ảnh hưởng *trans* thường được vận dụng trong trường hợp có sự lựa chọn giữa 2 vị trí (*cis* hoặc *trans*) ở cùng một phản ứng chứ không phải giữa hai phản ứng khác nhau.

Ví dụ:

Ở phản ứng thế Cl trong muối Xayze bằng amin, do C_2H_4 có ảnh hưởng *trans* mạnh hơn nhiều so với Cl nên nguyên tử Cl ở vị trí *trans* so với C_2H_4 bị thay thế còn nguyên tử Cl ở vị trí *cis* thì hầu như không bị thế:

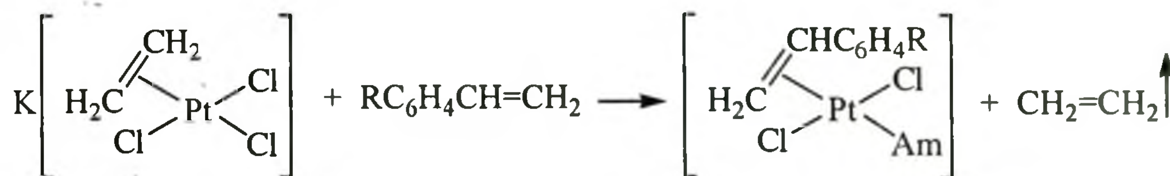


(Sản phẩm chính) (Không thu được)



Am = NH_3, $MeNH_2$, Me_2NH, Py....

Ở phản ứng của muối Xayze với olephin khác thì chính etilen bị thay thế bởi olephin khó bay hơi hơn [59]:





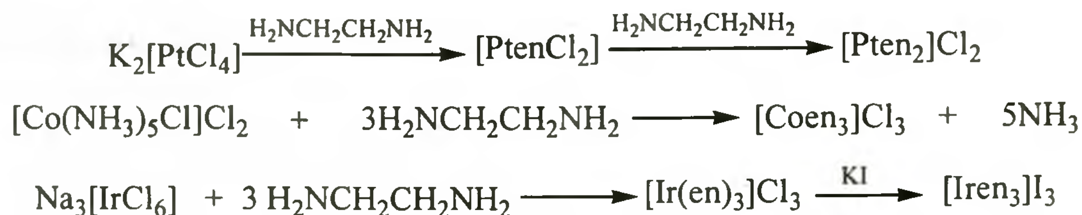
R : H, CH_3, Cl, NO_2,...

Yếu tố chi phối hướng của phản ứng trên là sự dễ bay hơi của etilen. Sau khi bị đẩy ra khỏi phức chất,etilen (thể khí ở điều kiện thường) thoát ngay ra khỏi hỗn hợp phản ứng, còn $RC_6H_4CH=CH_2$ thì ở thể lỏng, vì vậy cân bằng dịch chuyển liên tục sang phải làm cho phản ứng xảy ra hoàn toàn. Khi cho "etilen nặng" (C_2D_4) tác dụng với muối Xayze các tác giả công trình [60] thấy thu được sản phẩm phản ứng thế C_2H_4 bằng C_2D_4 nhưng đã không thu được sản phẩm thế Cl bằng C_2D_4.

Khi cho các aryl olephin nguồn gốc thiên nhiên như metyleugenol, safrole tác dụng với muối Xayze, chúng tôi cũng chỉ thu được các phức chất mà etilen bị thay thế bởi các arylolefin đó (công thức xem ở mục 6.5.3, ví dụ thực hành xem ở mục 2.3.4.m).

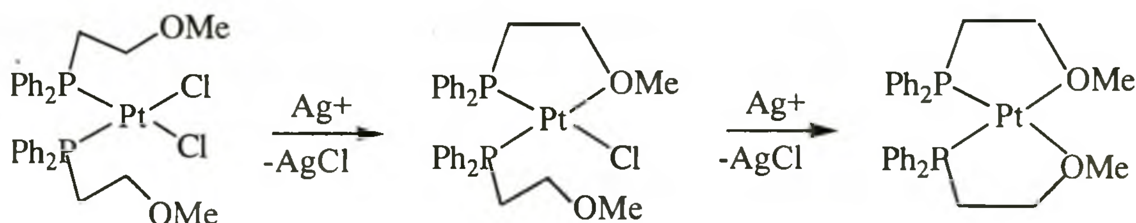
2.3.3. Thay thế phối tử nhờ hiệu ứng phối trí vòng [15, 16]

Như đã biết, các phức chất vòng thường bền hơn phức không vòng tương ứng (hiệu ứng phối trí vòng, mục 1.3.2). Vì vậy các phối tử khép vòng dễ dàng thay thế cho các phối tử không tạo vòng. Thí dụ trong các trường hợp sau, phối tử khép vòng dễ dàng thay thế hết các phối tử dung lượng một trong cầu phối trí (xem tiến hành cụ thể ở thí dụ thực hành mục 2.3.4).

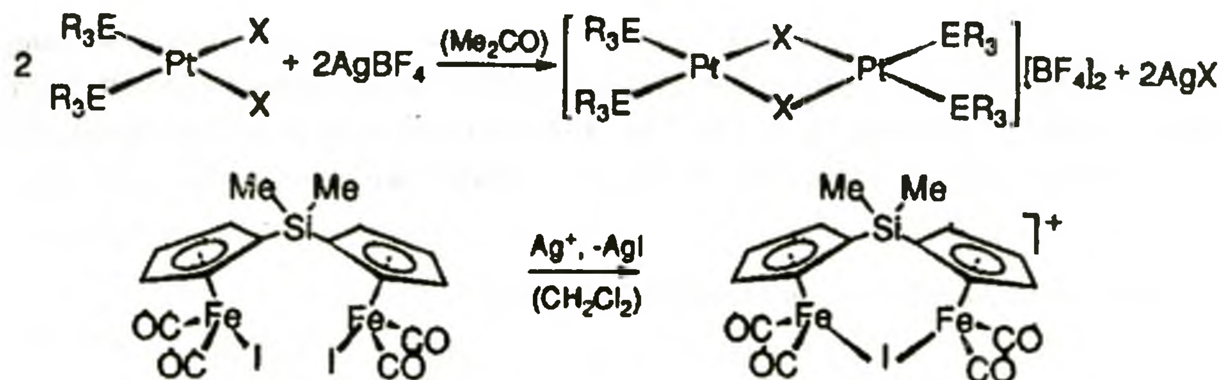


Các phối tử tạo được phức chất vòng bền hơn cũng thường dễ dàng thay thế các phối tử tạo phức chất vòng kém bền. Chẳng hạn, chất màu azo chứa các nhóm tạo phức vòng được dùng làm "chỉ thị", chúng tạo phức màu với ion kim loại. Khi chuẩn độ complexon, EDTA (etilenđiamintetraaxetat) tạo phức vòng bền hơn với ion kim loại, đẩy chất màu azo ra làm cho màu dung dịch thay đổi [53].

Khi ngắt (tách loại) anion phối trí với kim loại, nếu dung môi không có khả năng phối trí thay cho ion đó thì thường xảy ra phản ứng tạo phức đóng vòng bởi các phối tử có dung lượng 2 có mặt trong cầu phối trí [61]. Ví dụ:



Nếu không tạo được phức vòng thì thường tạo ra phức đa nhân [62, 63], ví dụ:



2.3.4. Thực hành tổng hợp phức chất nhờ phản ứng thay thế phối tử

a. Tetraamminplatin (II) clorua [14]





Đun nóng dung dịch $K_2[PtCl_4]$ với 1 lượng dư dung dịch amoniac đậm đặc. Lúc đầu tạo ra kết tủa của muối Magnuc màu xanh $[Pt(NH_3)_4][PtCl_4]$. Tiếp tục thêm dung

dịch amoniac và đun nóng, kết tủa Magnuc sẽ tan dần. Khi dung dịch đã trở thành không màu, làm bay hơi dung dịch đến khi bắt đầu xuất hiện tinh thể rồi làm lạnh dung dịch. Lọc kết tủa là tinh thể không màu hình kim tách ra, rửa bằng rượu và làm khô trong không khí, phức chất chứa 1 phân tử nước kết tinh. Có thể tách nó ra để thu phức chất khan bằng cách sấy phức chất ngậm nước ở 100°C đến khối lượng không đổi.

b. Điglycolatpalađi (II) [14]



$$[Pd(NH_2CH_2CO_2)_2];\ M = 254,52$$



$$K_2[PdCl_4] + 2NH_2CH_2COOH \longrightarrow [Pd(NH_2CH_2COO)_2] + 2KCl + 2HCl$$

Để dung dịch phản ứng ở nhiệt độ phòng trong vòng 2 - 3 ngày hoặc đun nóng dung dịch đến nhiệt độ không cao hơn 30°C. Từ dung dịch phản ứng có màu nâu đỏ, tách ra tinh thể màu vàng chứa 3 phân tử nước kết tinh (đồng phân *cis*). Lọc thu tinh thể sản phẩm và làm khô giữa các tờ giấy lọc. Tiếp tục để nước lọc ở nhiệt độ phòng. Sau 1 tuần, từ dung dịch tách ra tinh thể bản mỏng có màu vàng sáng không chứa nước kết tinh (đồng phân *trans*).

c. Bis-đimetylglyoximatopalađi (II) [14]



$$[Pt(DH)_2];\ M = 336,63$$



$$K_2[PdCl_4] + 2DH_2 \longrightarrow [Pt(DH)_2] + 2KCl + 2HCl$$

Thêm dung dịch rượu hoặc dung dịch HCl của đimetylglyoxim $(DH)_2$ vào dung dịch $K_2[PdCl_4]$ đã được axit hóa bằng dung dịch HCl đến môi trường axit yếu. Ngay lập tức từ dung dịch tách ra kết tủa màu vàng của *bis*-đimetylglyoximatopalađi(II). Đun nóng hỗn hợp phản ứng trên bếp cách thủy trong vòng nửa giờ. Sau đó lọc, rửa kết tủa bằng nước nóng.

d. Cloro(axetamito)(axetamit)platin (II) [14]



$$[PtCl(NHCOCH_3)(NH_2COCH_3)].H_2O;\ M = 365,83$$



$$K_2[PtCl_4] + 2CH_3CONH_2 \longrightarrow [PtCl(NHCOCH_3)(NH_2COCH_3)] + 2KCl + HCl$$

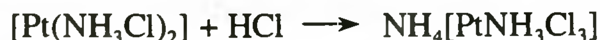
Hòa tan 2 - 3 g $K_2[PtCl_4]$ trong 30 - 40 ml H_2O. Thêm 2 - 3 g axetamit và 3 ml rượu etylic vào dung dịch $K_2[PtCl_4]$. Sau đó khuấy kĩ hỗn hợp phản ứng. Sau 2 - 3 ngày, dung dịch có màu tím đỏ và từ dung dịch tách ra kết tủa màu vàng tối. Lọc thu kết tủa. Sau 2, 3 ngày từ nước lọc lại tách ra 1 lượng kết tủa mới. Lọc thu kết tủa và nước lọc lại để tách tiếp kết tủa như trên cho đến không còn kết tủa. Màu tối của kết tủa và nước lọc phụ thuộc vào lượng không lớn sản phẩm phụ điaxetamitplatin(II), $[Pt(NHCOCH_3)_2]$. Khi đun nóng kết tủa thu được ở trên với axit clohiđric đậm đặc,

diaxetamitplatin bị phân hủy, kết tủa có màu vàng. Lọc kết tủa, rửa cẩn thận bằng nước, rượu. Hiệu suất 30 - 35%.

e. Amoni tricloroamminplatinat (II) [14]



$NH_4[Pt(NH_3)Cl_3].H_2O$; M = 354,61



$[Pt(NH_3Cl)_2] + HCl \longrightarrow NH_4[PtNH_3Cl_3]$

Thêm 200 ml HCl đậm đặc và 400 ml nước vào 20 g $[Pt(NH_3Cl)_2]$. Đun sôi dung dịch phản ứng trong bình cầu có lắp ống sinh hàn ngược trong vòng 5 - 6 giờ cho đến khi làm lạnh dung dịch không còn muối Peyron tách ra nữa. Làm lạnh và lọc dung dịch. Làm bay hơi nước lọc trên bếp cách thủy đến thể tích nhỏ và lọc dung dịch nóng để loại 1 lượng nhỏ kết tủa muối Peyron. Làm lạnh, từ nước lọc tách ra tinh thể hình lăng trụ màu da cam thẫm của phân tử muối ngậm nước. Kết tinh lại sản phẩm từ nước nóng đã được axit hóa nhẹ bằng dung dịch HCl. Lọc, rửa sản phẩm bằng lượng nhỏ rượu, ete và làm khô trong bình làm khô đựng $CaCl_2$ đến khối lượng không đổi. Hiệu suất 87%.

g. Kali tricloroamminplatinat (II) [14]



$K[Pt(NH_3)Cl_3].H_2O$, M = 375,71



$[Pt(NH_3Cl)_2] + HCl \longrightarrow NH_4[Pt(NH_3)Cl_3]$



$2(NH_4)[Pt(NH_3)Cl_3] + [Pt(NH_3)_4]Cl_2 \longrightarrow [Pt(NH_3)_4][Pt(NH_3)Cl_3]_2 + 2NH_4Cl$



$[Pt(NH_3)_4][Pt(NH_3)Cl_3]_2 + K_2[PtCl_4] \longrightarrow 2K[Pt(NH_3)Cl_3] + [Pt(NH_3)_4][PtCl_4]$

Thêm 100 ml dung dịch HCl đậm đặc và 200 ml nước vào 10 g muối Peyron. Đun sôi dung dịch trong bình cầu có lắp ống sinh hàn ngưoc trong vòng 6 giờ. Làm lạnh hỗn hợp phản ứng và lọc để loại muối Peyron chưa phản ứng ra. Nếu lượng muối Peyron lớn cần phải làm khô và cân.

Thêm 5,87 g tetracloroplatin (II) clorua (lượng tính toán tỉ lượng) vào nước lọc. Từ dung dịch tách ra kết tủa của phức chất $[Pt(NH_3)_4][Pt(NH_3)Cl_3]_2$ màu vàng kim loại. Lọc thu kết tủa làm khô và cân. Thêm 4,37 g kali tetracloroplatinat (II) (lượng tính toán cẩn thận và lấy không vượt quá 95% theo lượng đó) vào dung dịch nóng của 10 g muối 3 phức chất trên. Từ dung dịch phản ứng tách ra muối Magnuc tinh thể hình kim màu xanh lá cây. Đun sôi hỗn hợp phản ứng trong vòng 30 phút và lọc. Làm lạnh nước lọc và lại lọc để loại một lượng nhỏ muối Peyron tách ra. Từ dung dịch, tạp chất kali tetracloroplatinat được tách ra hoàn toàn dưới dạng muối Magnuc bằng cách thêm từng lượng nhỏ dung dịch tetraamminplatin(II) clorua, lọc. Dung dịch sạch của kali tricloroamminplatinat(II) cô cẩn thận trên bếp cách thủy đến thể tích nhỏ. Khi làm lạnh, từ dung dịch tách ra tinh thể muối KOCC hình lăng trụ, màu

da cam. Kết tinh lại sản phẩm từ nước nóng, axit hóa bằng dung dịch axit clohiđric. Lọc rửa sản phẩm bằng rượu, ete và làm khô trong bình làm khô chứa $CaCl_2$ đến khối lượng không đổi. Hiệu suất gần 60%.

h. Kali tricloroaminplatinat (II) [27]



$$K[Pt(Am)Cl_3]$$

Ở đây amin (Am) = metylamin (CH_3NH_2) và etylamin ($C_2H_5NH_2$)

Đổ 2 g *cis*-[$PtAm_2Cl_2$] vào bình cầu. Thêm vào đó 50 ml dung dịch HCl đậm đặc và 80 ml nước. Đun sôi bình phản ứng có lắp ống sinh hàn ngược trong vòng 10 ÷ 12 giờ. Sau 1 giờ lại thêm vào bình phản ứng một lượng dung dịch HCl pha theo tỉ lệ ở trên. Dung dịch có màu da cam đỏ. Cô dung dịch trên bếp cách thủy đến thể tích nhỏ. Làm lạnh dung dịch, lọc lấy chất đầu chưa phản ứng. Làm khô và cân. Đun nóng nước lọc và thêm 1 lượng $[Pt(NH_3)_4Cl_2]$ không vượt quá 95 % lượng chất được tính toán theo lượng chất đầu (điclorođiamin platin(II)) đã phản ứng. Từ dung dịch tách ra 1 lượng nhỏ muối Magnuc. Lọc dung dịch để loại muối đó. Nước lọc được làm lạnh. Từ nước lọc tách ra tinh thể màu da cam của muối 3 phức $[Pt(NH_3)_4][Pt(Am)Cl_3]_2$. Lọc thu muối đó, rửa, làm khô và cân. Thêm vào dung dịch nóng của muối 3 phức một lượng $K_2[PtCl_4]$ không vượt quá 95 % theo tính toán lí thuyết. Từ dung dịch tách ra muối Magnuc. Lọc loại bỏ muối này. Tiếp tục làm sạch nước lọc bằng cách thêm từng giọt kali tetracloro platinat (II) và lọc. Cô nước lọc sạch trên bếp cách thủy đến thể tích nhỏ. Làm lạnh và lọc thu tinh thể sản phẩm hình lăng trụ lớn có màu da cam. Kết tinh lại sản phẩm từ nước nóng đã được axit hóa bằng dung dịch HCl loãng. Lọc, rửa sản phẩm bằng rượu, ete và làm khô trong bình làm khô đựng $CaCl_2$ đến khối lượng không đổi. Hiệu suất $K[Pt(Am)Cl_3]$ với Am = metylamin là 75 %, Am = etylamin là 50 %.

i. Kali tricloropyriđinplatinat(II) [14]



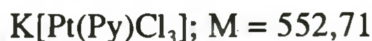
$$K[Pt(Py)Cl_3];\quad M = 419{,}3$$



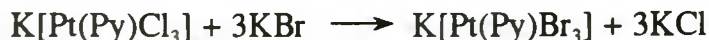
$$K_2[PtCl_4] + Py.HCl \longrightarrow K[Pt(Py)Cl_3] + KCl + HCl$$

Đun sôi dung dịch nước của 0,20 g kali tetracloroplatinat (II) và 1,2 ÷ 1,4 ml pyriđin đã được axit hóa đến môi trường axit yếu trong vòng 3 ÷ 4 giờ. Từ dung dịch tách ra một lượng nhỏ phức chất điclorođipyriđinplatin (II). Lọc loại bỏ phức chất đó. Loại bỏ hết chất đầu chưa phản ứng dưới dạng muối Magnuc bằng cách thêm từng giọt dung dịch tetramminplatinat (II) clorua vào dung dịch phản ứng và lọc. Nước lọc được cô trên bếp cách thủy đến thể tích nhỏ. Khi làm lạnh, từ dung dịch tách ra tinh thể hình lăng trụ lớn màu da cam. Lọc rửa sản phẩm bằng rượu và ete. Hiệu suất 75%.

k. Kali tribromopyriđinplatinat(II) [14]



$$K[Pt(Py)Cl_3];\ M = 552{,}71$$



$$K[Pt(Py)Cl_3] + 3KBr \longrightarrow K[Pt(Py)Br_3] + 3KCl$$

Thêm 50 ml nước vào bình cầu chứa 1,5 g $K[Pt(Py)Cl_3]$ và 8 g KBr (tỉ lệ 1 : 18 mol). Đun sôi dung dịch trong bình cầu có lắp ống sinh hàn ngược trong vòng 1 giờ. Lọc dung dịch nóng và cô nước lọc trên bếp cách thủy đến thể tích còn 20 ml. Tiếp tục lọc dung dịch nóng. Khi làm lạnh, dần dần từ dung dịch tách ra tinh thể dạng bản mỏng, màu da cam sẫm lấp lánh. Lọc sản phẩm, rửa bằng rượu và ete. Làm khô trong không khí. Hiệu suất 56 %.

l. Pyriđini tricloropiriđinplatinat (II) [14]



$$(PyH)[Pt(Py)Cl_3];\ M = 460{,}35$$



$$K_2[PtCl_4] + Py.HCl \longrightarrow (PyH)[Pt(Py)Cl_3] + 2KCl$$

Đổ 50 ml nước vào bình cầu đựng 1,0 g $K_2[PtCl_4]$. Thêm vào bình cầu 1,7 ml piriđin đã được axit hóa bằng dung dịch HCl đậm đặc đến pH = 1. Đun sôi hỗn hợp phản ứng trong bình cầu có lắp ống sinh hàn ngược trong vòng 4 giờ. Màu đỏ của dung dịch chuyển dần sang màu da cam. Khi làm lạnh, từ dung dịch tách ra 1 lượng đáng kể phức chất đipyriđin $[Pt(PyCl_2)]$. Lọc loại bỏ phức chất đó. Thêm từng giọt dung dịch $[Pt(NH_3)_4Cl_2]$ vào nước lọc và lọc để loại hết $[PtCl_4]^{2-}$ còn lại chưa phản ứng. Cô nước lọc trên bếp cách thủy đến thể tích nhỏ. Khi làm lạnh, từ dung dịch tách ra tinh thể màu da cam. Kết tinh lại sản phẩm từ nước nóng đã được axit hóa bằng dung dịch HCl. Lọc, rửa sản phẩm bằng rượu, ete và làm khô. Hiệu suất 46 %.

m. Kali triclorosafrolplatinat(II) $K[Pt(Saf)Cl_3]$ [64]

Phương trình phản ứng:



$$K[Pt(C_2H_4)Cl_3] + Saf \longrightarrow K[Pt(Saf)Cl_3] + C_2H_4\uparrow$$

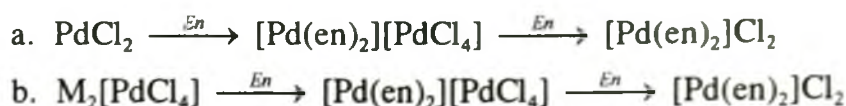
Hòa tan 3,68 g muối Xayze (10 mmol) bão hòa trong 80 ml etanol ở 40°C. Hòa tan 2,17 ml (15 mmol) safrole (công thức xem ở mục 6.5.3) trong 20 ml etanol. Cho từ từ từng giọt dung dịch safrol vào dung dịch muối Xayze ở nhiệt độ 40 ÷ 45°C và khuấy nhẹ hỗn hợp phản ứng. Hỗn hợp phản ứng có màu vàng da cam. Sau 15 phút từ dung dịch bắt đầu xuất hiện kết tủa. Để yên hỗn hợp phản ứng khoảng 45 phút. Lọc, thu được sản phẩm ở dạng tinh thể màu vàng tươi. Rửa sản phẩm bằng rượu lạnh nhiều lần và làm khô. Hiệu suất 85 %.

n. Đietylenđiaminpalađi (II) clorua [14]



$$[Pd(en)_2]Cl_2,\ M = 297{,}81$$

Phức chất đietylenđiaminpallađi (II) clorua được tổng hợp theo 2 phương pháp:



a. $PdCl_2 \xrightarrow{En} [Pd(en)_2][PdCl_4] \xrightarrow{En} [Pd(en)_2]Cl_2$

b. $M_2[PdCl_4] \xrightarrow{En} [Pd(en)_2][PdCl_4] \xrightarrow{En} [Pd(en)_2]Cl_2$

Thêm 1 lượng dư etylenđiamin (En) vào dung dịch nước của muối $PdCl_2$ (hoặc vào dung dịch của phức chất $(NH_4)_2[PdCl_4]$ hoặc vào dung dịch của phức chất $K_2[PdCl_4]$). Lúc đầu tạo ra kết tủa màu hồng. Kết tủa này tan ra khi trong dung dịch dư etylenđiamin. Làm bay hơi dung dịch. Từ dung dịch thu được (có màu hơi vàng) tách ra tinh thể không màu hình lăng trụ.

2.4. TỔNG HỢP PHỨC CHẤT NHỜ PHẢN ỨNG OXI HOÁ - KHỬ PHỨC CHẤT [2, 11, 14]

Sự thay đổi số oxi hoá của nguyên tử trung tâm luôn dẫn tới các hệ phức chất mới khác phức đầu không chỉ ở số phối trí, ở độ bền của phức chất mà còn có thể tạo ra các phức với các phối tử khác có mặt trong hỗn hợp phản ứng. Hãy xét phản ứng tổng quát sau:



$$L_yM^n + XY \longrightarrow L_yM^{n+2}(X)(Y)$$

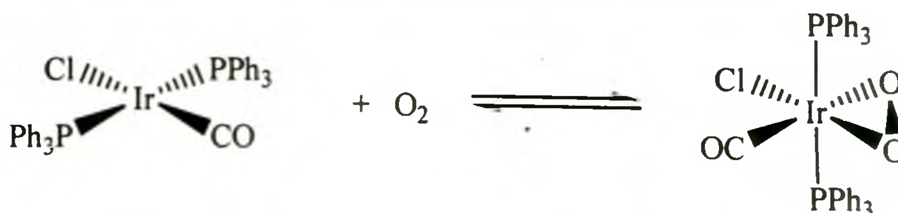
Theo chiều thuận, số oxi hoá và số phối trí của nguyên tử trung tâm tăng nên phản ứng được gọi là oxi hoá - cộng (oxidative - addition). Theo chiều nghịch, số oxi hoá và số phối trí đều giảm nên phản ứng được gọi là khử - tách (reductive - elimination). Các thuật ngữ này chỉ để mô tả phản ứng chứ không nhằm nói lên cơ chế của phản ứng.

Ngoài hai kiểu phản ứng kể trên cũng còn những phản ứng làm thay đổi số oxi hoá nhưng giữ nguyên số phối trí hoặc phản ứng làm giảm số oxi hoá mà tăng số phối trí hoặc ngược lại.

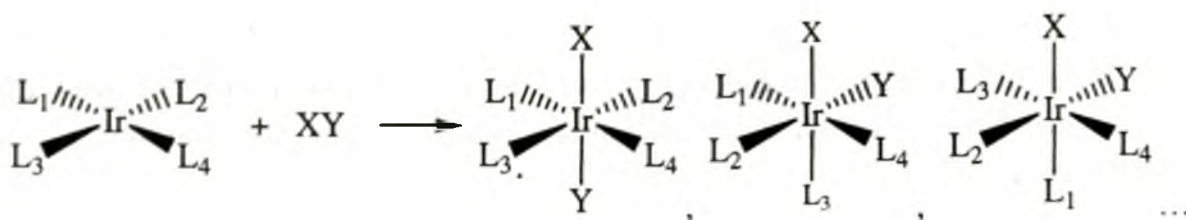
2.4.1. Phương pháp oxi hoá phức chất

a. Phản ứng oxi hoá - cộng

Phản ứng oxi hoá - cộng thường xảy ra với hệ phức 16 electron vuông phẳng của Rh^I, Ir^I, Pt^{II}. Kết quả là tạo ra hệ phức chất 18 electron. Nếu phân tử XY không bị phân chia trong phản ứng thì sự cộng tạo ra vòng 3 cạnh, thí dụ:



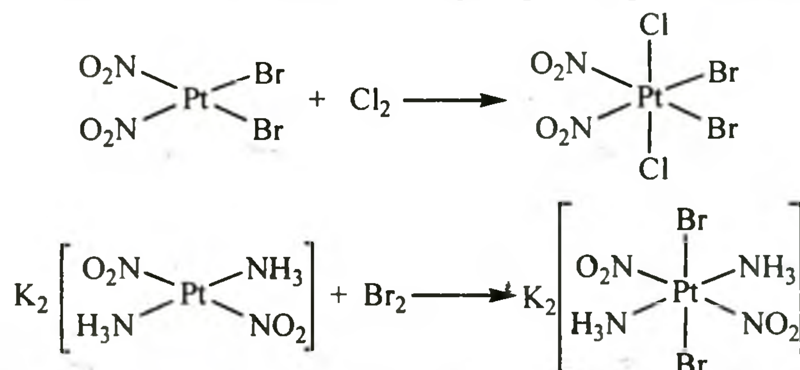
Nếu XY bị phân cắt thì có thể tạo ra hỗn hợp đồng phân:



Phản ứng oxi hoá - cộng được ứng dụng rộng rãi trong tổng hợp các phức Pt(IV) từ các phức Pt(II). Trong trường hợp này người ta thường thu được phức bát diện với X và Y ở vị trí *trans* như sẽ thấy ở các thí dụ dưới đây.

• *Cộng halogen*

Cl_2 và Br_2 rất dễ oxi hoá phức Pt(II) vuông phẳng thành phức Pt(IV) bát diện, thí dụ:



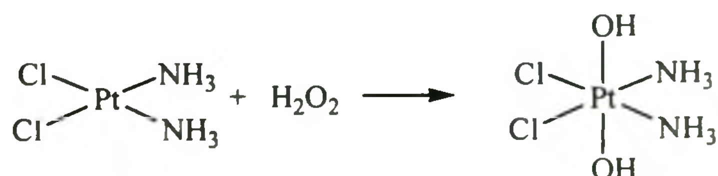
Clo là chất khí khó sử dụng và khó định lượng, vì vậy người ta đã tạo ra tác nhân *tương đương clo rắn*. Đó là iodobenzen điclorua, $C_6H_5ICl_2$ (viết gọn là $PhICl_2$), nó được điều chế nhờ tác dụng của Cl_2 với iodobenzen trong clorofom khan [5]. $C_6H_5ICl_2$ là chất rắn tương đối bền ở lạnh và khô. Về khả năng phản ứng oxi hoá, iodobenzen điclorua tương đương với clo, nhưng có thể dễ dàng cân nó theo tỉ lượng cần thiết. Sau khi oxi hoá, nó chuyển thành iodobenzen là chất lỏng tan trong dung môi hữu cơ, nên dễ tách khỏi sản phẩm chính của phản ứng. Thí dụ về phản ứng oxi hoá phức chất bằng $C_6H_5ICl_2$ được đưa ra ở bảng 2.2.

Bảng 2.2.

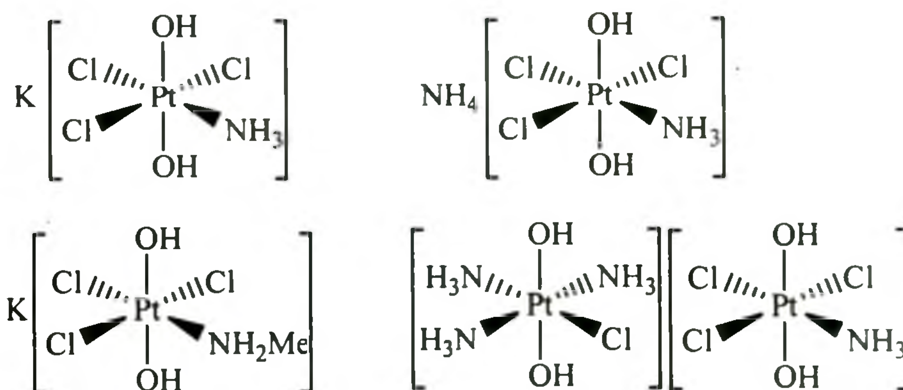
Chất đầu	Sản phẩm	Dung môi
$[Au(o\text{-}C_6H_4NO_2)(PPh)_3]$	$[AuCl_2(o\text{-}C_6H_4NO_2)(PPh)_3]$	CH_2Cl_2
$[Au_2Pt\{CH_2P(S)Ph_2\}_4]$	$[Au_2PtCl_2\{CH_2P(S)Ph_2\}_4]$	CH_2Cl_2
$[Hg\{CH_2P(S)Ph_2\}_2(AuCl)_2]$	$[HgAu\{CH_2P(S)Ph_2\}_2AuCl_4]$	CH_2Cl_2
$[Mo(CNR)_3(CO)_3]$ + CNR	$[Mo(CNR)_3(CO)_3]$ (R = ankyl, aryl)	EtOH
$[W(CNR)_3(CO)_3]$ + CNR	$[W(CNR)_3(CO)_3]$ (R = ankyl, aryl)	EtOH
$[M(CO)_6]^-$ (M = Nb, Ta)	$[M_2Cl_3(CO)_8]^-$ (M = Nb, Ta)	CH_2Cl_2
$[Re_2Cl_4(PMe_3)_4]$	$[Re_2Cl_5(PMe_3)_3]$	CH_2Cl_2
$[Rh_2Cl_2(CO)_2\{CH_2(PPh_2)_2\}_2]$	$[Rh_2Cl_4(CO)_2\{CH_2(PPh_2)_2\}_2]$	CH_2Cl_2

• *Cộng H_2O_2*

Dùng hiđropeoxit có thể dễ dàng đưa 2 nhóm OH vào vị trí *trans* trong cầu phối trí của platin. Thí dụ, đihiđroxicisplatin được điều chế với hiệu suất cao từ cisplatin [49]:



Tương tự, chúng tôi [50] đã tổng hợp được 4 phức monoamin mới của Pt(IV) có cấu trúc như sau:



• *Cộng hiđrohalogenua (HX) và dẫn xuất halogenua hữu cơ*

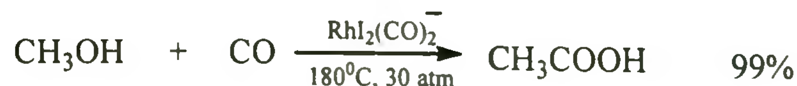
Hiđroclorua và hiđrobromua cộng vào phức *trans*-$[IrCl(CO)(PR_3)_2]$ trong dung môi không phân cực như benzen, thì tạo thành đồng phân *cis*-, còn trong dung môi phân cực như DMF hoặc hỗn hợp benzen – metanol thì tạo thành hỗn hợp đồng phân *cis*-, *trans*-$[IrHCl_2(CO)(PR_3)_2]$.

Các ankyl, aryl và axyl halogenua có thể dễ dàng cộng vào cầu phối trí và bị tách thành 2 phối tử ankyl (aryl hoặc axyl) và halogeno. Thí dụ:



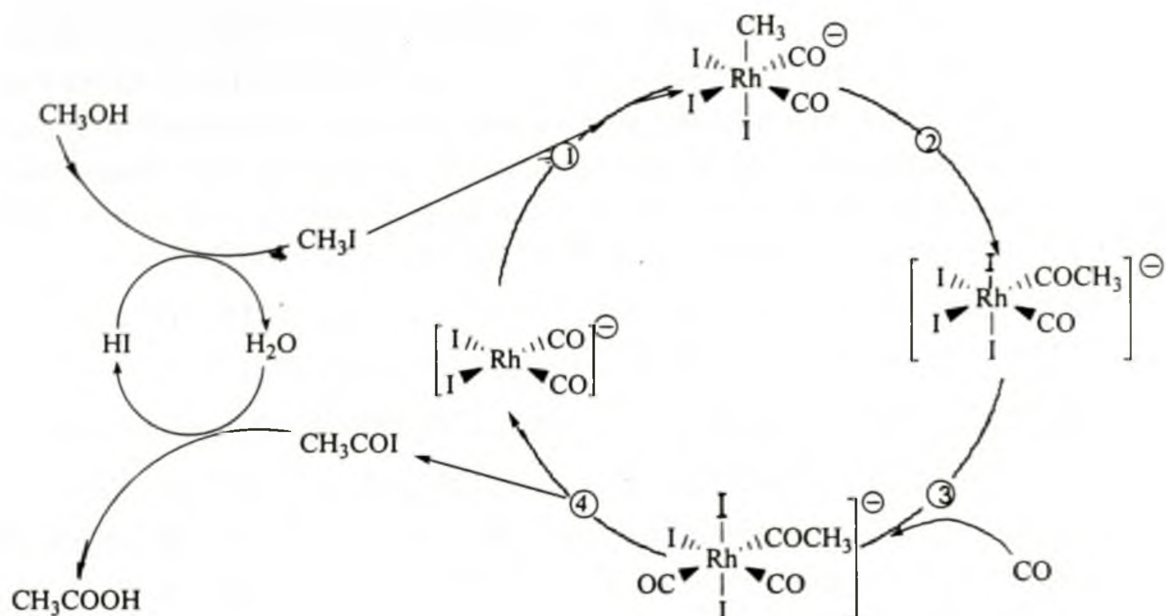
$$(Ph_3P)_3ClRh + CH_3I \longrightarrow (Ph_3P)_3RhI(CH_3)$$

Các phản ứng loại này được nghiên cứu khá nhiều và đưa đến ứng dụng thực tế quan trọng là việc tổng hợp axit axetic trong công nghiệp từ nguyên liệu rẻ tiền là metanol:



$$CH_3OH + CO \xrightarrow[180^0C,\ 30\ atm]{RhI_2(CO)_2^-} CH_3COOH \quad 99\%$$

Giai đoạn đầu của phản ứng xúc tác trên là việc cộng CH_3I vào phức chất của rođi theo sơ đồ dưới đây:



Chu trình sản xuất axit axetic từ CH_3OH và CO

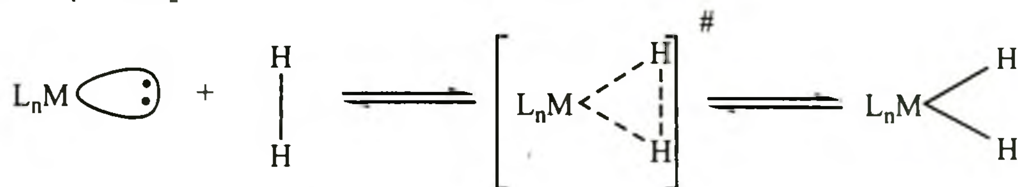
• *Cộng hiđro*

Cộng hiđro vào phức chất là một phương pháp đơn giản điều chế phức hiđrua. Mặc dù năng lượng của liên kết H–H là cao (450 kJ/mol) nhưng phản ứng xảy ra khá dễ dàng và thường là thuận nghịch. Thí dụ:

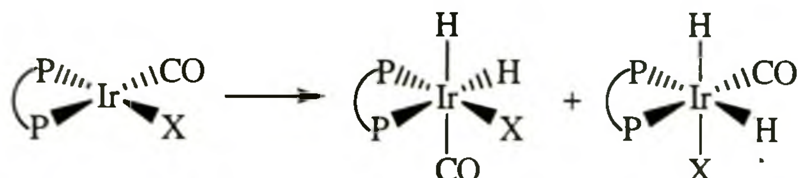


$$IrCl(CO)(PPh_3)_2 + H_2 \longrightarrow Ir(H)_2Cl(CO)(PPh_3)_2$$

Người ta cho rằng phản ứng xảy ra qua trạng thái chuyển tiếp với liên kết 3 tâm giữa kim loại và H_2:



Bằng chứng là khi dùng phối tử khép vòng người ta thu được hỗn hợp 2 đồng phân mà 2 nguyên tử H đều ở vị trí *cis*:



b. Phản ứng với chất oxi hoá "không kinh điển"

Trong những năm gần đây, nhiều chất oxi hoá trước đây ít được dùng nay đã

được sử dụng nhiều để tổng hợp phức chất. Người ta gọi đó là những chất oxi hoá *không kinh điển* hoặc *không truyền thống*. Việc sử dụng các chất oxi hoá không kinh điển trong nhiều trường hợp là để phù hợp với tổng hợp trong dung môi không nước [78], trong các trường hợp khác lại nhằm mục đích oxi hoá chọn lọc chỉ ion trung tâm mà không ảnh hưởng tới phối tử, hoặc để tạo ra phức chất với phối tử mới. Dưới đây là một số phản ứng dùng chất oxi hoá thuộc loại không kinh điển.

Oxi hoá bằng muối nitroni, như NOCl, $NOBF_4$, $NOClO_4$, $NOPF_6$. Thí dụ:



$$[Re_2Cl_4(PMe_2Ph)] + NOPF_6 \rightarrow [Re_2Cl_4(PMe_2Ph)][PF_6] + NO$$



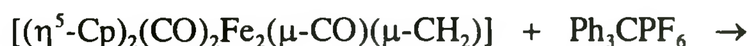
$$[Pt(C_2H_4)(PPh_3)] + 2NOBF_4 + 2MeCN \rightarrow [Pt(MeCN)_2(PPh_3)][BF_4] + C_2H_4 + 2NO$$



$$[Mo(CO)_6] + 2NOPF_6 \rightarrow cis\text{-}[Mo(NO)_6(PF_6)_2] + 6CO$$

Oxi hoá bằng muối aryldiazoni, như p-$XC_6H_4N_2BF_4$ (X = H, Me, MeO, Cl, Br, NO_2,...), thí dụ: khi cho phức chất của Co(I), $[CoH\{P(OEt)_2Ph\}_4]$, phản ứng với muối điazoni p-$MeC_6H_4N_2BF_4$ trong điclometan người ta thu được phức chất của Co(II), $[CoH\{P(OEt)_2Ph\}_4]BF_4$, nitơ và toluen; khi cho [Co(Salen)] phản ứng với p-$XC_6H_4N_2BF_4$ đã thu được $[Co(Salen)(H_2O)][BF_4]$.

Oxi hoá bằng muối triphenylcacboni, như Ph_3CBF_4, Ph_3CPF_6. Thí dụ:



$$[(\eta^5\text{-}Cp)_2(CO)_2Fe_2(\mu\text{-}CO)(\mu\text{-}CH_2)] + Ph_3CPF_6 \rightarrow$$



$$[(\eta^5\text{-}Cp)_2(CO)_2Fe_2(\mu\text{-}CO)(\mu\text{-}CH)]PF_6 + Ph_3CH$$



$$[ReH(CO)(NO)(\eta^5\text{-}Cp)] + Ph_3CPF_6 \rightarrow [ReH(CO)(Ph_3CH)(NO)(\eta^5\text{-}Cp)]PF_6$$

Oxi hoá bằng các "axit phức" trong dung môi không nước, như HBF_4, HPF_6, CF_3SO_3H. Thí dụ:



$$[Cr(NO)_2(\eta^5\text{-}Cp)]_2 + 2\,HBF_4.OMe_2 \rightarrow 2\,[Cr(BF_4)(NO)_2(\eta^5\text{-}Cp)] + 2\,OMe_2$$



$$[MnH(CO)_5] + CF_3SO_3H \rightarrow [Mn(CF_3SO_3)(CO)_5] + H_2$$

Oxi hoá bằng các muối bạc và thuỷ ngân như $AgCF_3SO_3$, $AgBF_4$, $AgBPh_4$, $HgCl_2$, $Hg(CF_3COO)_2$, thí dụ:



$$[Fe(SPh)(CO)L(\eta^5\text{-}Cp)] + Ag\,BPh_4 \rightarrow [Fe(SPh)(CO)L(\eta^5\text{-}Cp)]\,BPh_4 + Ag$$



L = PMe_3, PMe_2Ph, $PMePh_2$.



$$[Cr_2(CO)_{10}]^{2-} + Hg(CF_3COO)_2 \rightarrow 2[Cr(CF_3COO)(CO)_5] + Hg$$

Oxi hoá bằng các halogenua phi kim như PCl_5, R_3PI_2, thí dụ:



$$[PtCl_2L_2] + PCl_5 \rightarrow [PtCl_4L_2] + PCl_3$$



L = Me_2S, py, dung môi là MeCN hoặc $MeNO_2$.



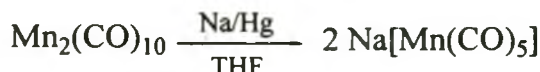
$$[Pt(py)_4]Cl_2.3H_2O] + 4PCl_5 \rightarrow [PtCl_4(py)_2] + PCl_3 + 2py.HCl + 3\,OPCl_3 + 4\,HCl$$

2.4.2. Phương pháp khử phức chất

a. Phản ứng khử - tách

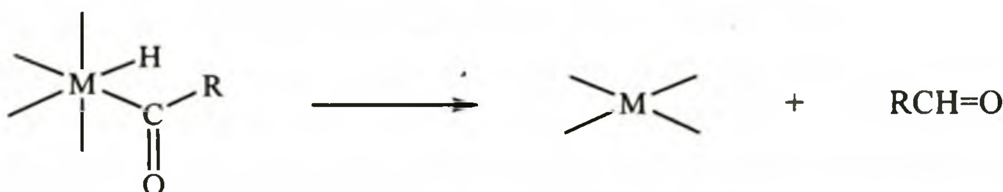
Phương pháp khử – tách thường áp dụng để điều chế các phức chất mà kim loại ở trạng thái oxi hoá thấp không đặc trưng, khi đó số phối trí thường giảm. Thí dụ:







Phản ứng khử – tách xảy ra trong nhiều quá trình tổng hợp hữu cơ mà xúc tác phức chất là giai đoạn quan trọng nhất, chẳng hạn:.



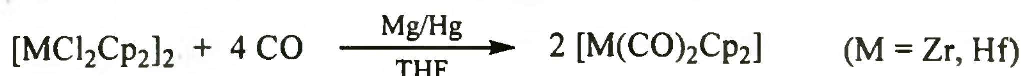
Platin kim loại dạng thứ phẩm hoặc dạng thu hồi thường được dùng làm chất đầu để điều chế các phức của platin. Nó được hoà tan trong nước cường thuỷ, axit cloroplatinic ($H_2[PtCl_6]$) tạo ra được chuyển thành $K_2[PtCl_6]$ là chất dễ bảo quản. Người ta thường khử phức này để thu được phức của Pt(II). Thí dụ:





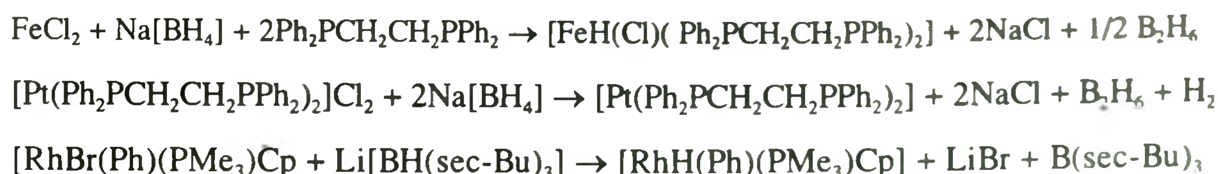
b. Phản ứng khử không giảm số phối trí

Trong nhiều phản ứng khử, mặc dù trạng thái oxi hoá của nguyên tử trung tâm giảm nhưng số phối trí của nó vẫn giữ nguyên, có trường hợp còn tăng. Cũng giống như trong phản ứng khử - tách, các chất khử thường dùng là kim loại, hỗn hống. Thí dụ:





Bo hiđrua, nhôm hiđrua và một số dẫn xuất của chúng hiện nay được sử dụng rộng rãi trong tổng hợp phức chất, nhất là phức hiđrua. Nhôm hiđrua là chất khử mãnh liệt nên ít được sử dụng, bo hiđrua là chất khử êm dịu được sử dụng nhiều hơn. Thí dụ:



$FeCl_2 + Na[BH_4] + 2Ph_2PCH_2CH_2PPh_2 \rightarrow [FeH(Cl)(Ph_2PCH_2CH_2PPh_2)_2] + 2NaCl + 1/2\ B_2H_6$

$[Pt(Ph_2PCH_2CH_2PPh_2)_2]Cl_2 + 2Na[BH_4] \rightarrow [Pt(Ph_2PCH_2CH_2PPh_2)_2] + 2NaCl + B_2H_6 + H_2$

$[RhBr(Ph)(PMe_3)Cp + Li[BH(sec\text{-}Bu)_3] \rightarrow [RhH(Ph)(PMe_3)Cp] + LiBr + B(sec\text{-}Bu)_3$

Phản ứng trên được thực hiện trong THF ở 35°C [79].

2.4.3. Phương pháp điện hóa tổng hợp phức chất [80, 81]

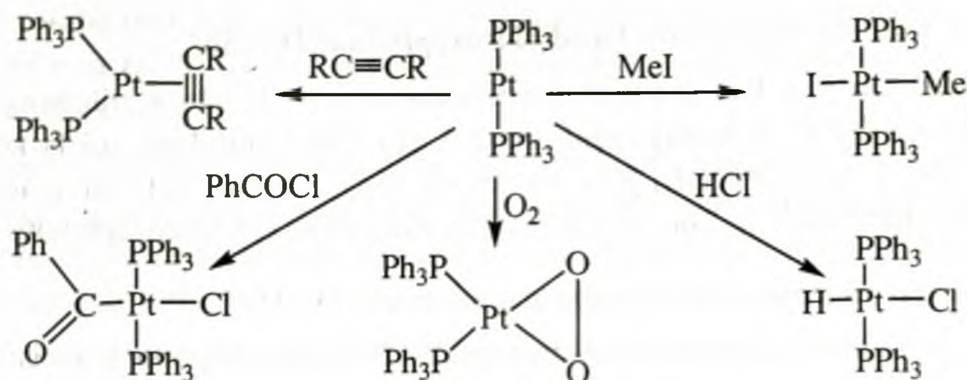
Phương pháp điện hoá tổng hợp phức chất là một phương pháp độc đáo, lý thú. Phản ứng điện hoá có tính chọn lọc cao do có khả năng khống chế được thế điện cực trong một khoảng rộng. Electron có thể được cộng vào hoặc lấy đi khỏi hệ phức chất mà không gặp phải những biến đổi phức tạp do tác dụng phụ của các chất oxi hoá và chất khử gây ra.

Ngay từ 1908 Chugaev đã nghiên cứu tổng hợp điện hóa các phức coban ammin, trong bình điện phân với catot Pt và anot Co. Các phức $[Co(NH_3)_6]Cl_3$, $[CoCl(NH_3)_5]SO_4$, $[Co(NO_2)_2(NH_3)_4]NO_3$ đã được tổng hợp. Với anot Ni, Chugaev còn điều chế được niken đimetylglyoximat. Các tổng quan gần đây [81, 82, 83] cho thấy những tiến bộ và những khả năng to lớn của phương pháp điện hóa trong tổng hợp phức chất.

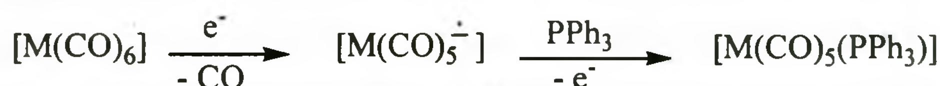
Để tổng hợp điện hóa phức chất, cần xác định điện cực, điện thế áp dụng cho phản ứng đã chọn, thiết bị điện phân, dung môi và chất điện giải. Chẳng hạn để tổng hợp $[RhPPh_3)_4]$ người ta khử $[RhClPPh_3)_3]$ ở - 2,3 V (điện cực Ag/0,1M $AgNO_3$ trong MeCN) trong axetonitril/ toluen chứa 0,1M etylamoni peclorat ($[Et_4N]ClO_4$) với lượng PPh_3 dư gấp 10 lần, hiệu suất đạt 70%. Phức $[Co\{P(OEt)_3\}_4]$ được điều chế bằng cách oxi hóa phức $[Et_4N][Co\{P(OEt)_3\}_4]$ trong axetonitril.

Trạng thái oxi hóa thấp của kim loại chuyển tiếp thường được ổn định bởi các phối tử π-nhận trong khi đó trạng thái oxi hóa cao thì được ổn định bởi phối tử loại σ-cho. Vì thế sự oxi hóa hoặc khử điện hóa thường kèm theo sự thế phối tử. Chẳng hạn khi khử điện hóa phức $[RuCl_2(PPh_3)_4]$ trong axetonitril thì phối tử clo (thuộc loại σ-cho) bị thay thế bởi axetonitril (thuộc loại π-nhận) dẫn tới tạo thành $[Ru(MeCN)_2(PPh_3)_4]$.

Khi khử điện hóa *cis*-$[PtCl_2(PPh_3)_2]$ với điện cực thủy ngân trong $MeCN/C_6H_6$ có chứa $[Et_4N]ClO_4$ đã loại 2 phối tử clo và tạo ra $[Pt(PPh_3)_2]$. Phức này có thể được chuyển hóa thành các phức khác theo sơ đồ sau:

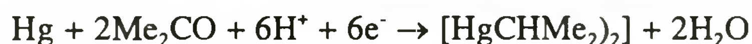


Phản ứng điện hóa có thể được dùng để kích thích cho phản ứng. Chẳng hạn sự kích thích điện hóa cho phản ứng thế phối tử CO ở các phức cabonyl $[MCO)_6]$, M = Cr, Mo, W, tạo ra các phức $[MCO)_{6-n}L_n]$ với L = THF, Py, PMe_3, PPh_3 đã được nghiên cứu. Người ta cho rằng phản ứng xảy ra theo cơ chế tạo ra anion gốc:



$$[M(CO)_6] \xrightarrow[- CO]{e^-} [M(CO)_5^{\dot{-}}] \xrightarrow[- e^-]{PPh_3} [M(CO)_5(PPh_3)]$$

Khi khử một số hợp chất cacbonyl trong dung dịch với điện cực chì hoặc thủy ngân có thể tạo ra sản phẩm là phức cơ kim với kim loại điện cực. Ví dụ:



$$Hg + 2Me_2CO + 6H^+ + 6e^- \rightarrow [HgCHMe_2)_2] + 2H_2O$$



$$Hg + 2PhCHO + 6H^+ + 6e^- \rightarrow [HgCH_2Ph)_2] + 2H_2O$$

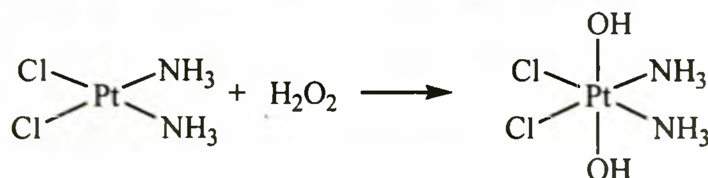
Phương pháp điện hóa tổng hợp phức chất tuy có những ưu điểm nổi bật nhưng việc tiến hành cũng có những hạn chế. Chẳng hạn việc lựa chọn các hệ dung môi, chất điện giải, điện cực còn mang tính kinh nghiệm.

2.4.4. Thực hành tổng hợp phức chất nhờ phản ứng oxi hoá - khử phức chất

a. cis-Điammineđicloro-trans-đihiđroxoplatin (IV) [49]



$[Pt(NH_3)_2Cl_2(OH)_2]$; M = 334,07



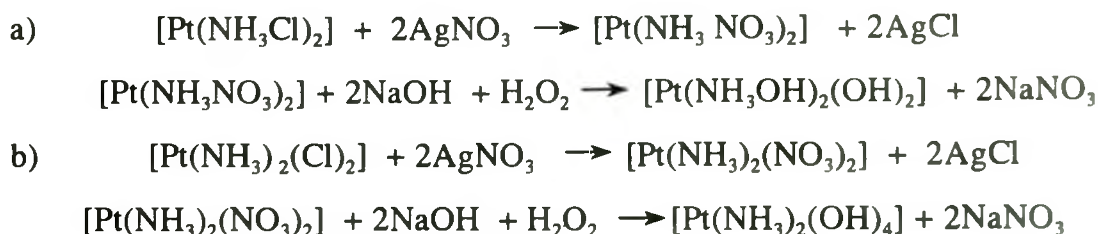
Hoà tan 2 mmol cisplatin $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ vào 7 ml H_2O_2 10%, khuấy nhẹ hỗn hợp phản ứng ở 0^oC trong 1 giờ. Để yên hỗn hợp phản ứng trong 30 giờ. Lọc lấy kết tủa, rửa bằng nước, rượu, axeton. Sấy kết tủa ở 120^oC đến khối lượng không đổi. Kết tinh lại sản phẩm trong nước, thu được những tinh thể hình bản mỏng, màu vàng chanh. Hiệu suất 48%.

b. Kali monoammintriclorodihidroxoplatinat(IV) [50]

Hòa tan 1 g kali monoammintricloroplatinat (II) vào 8 ml dung dịch 15% hiđropeoxit ở 0°C và khuấy mạnh trong 1 giờ. Phản ứng được coi là kết thúc nếu thêm vào 1 giọt $[Pt(NH_3)_4]Cl_2$ mà không thấy tách ra kết tủa màu vàng của $[Pt(NH_3)_4][PtNH_3Cl_3]_2$. Lọc lấy kết tủa, rửa bằng rượu, ete. Hiệu suất 60%.

c. cis- và trans-diammintetrahidroxoplatin(IV) [51]

cis- và *trans*-diammintetrahidroxoplatin(IV) được tổng hợp theo các sơ đồ phản ứng sau:



a) $$[Pt(NH_3Cl)_2] + 2AgNO_3 \rightarrow [Pt(NH_3\,NO_3)_2] + 2AgCl$$

$$[Pt(NH_3NO_3)_2] + 2NaOH + H_2O_2 \rightarrow [Pt(NH_3OH)_2(OH)_2] + 2NaNO_3$$

b) $$[Pt(NH_3)_2(Cl)_2] + 2AgNO_3 \rightarrow [Pt(NH_3)_2(NO_3)_2] + 2AgCl$$

$$[Pt(NH_3)_2(NO_3)_2] + 2NaOH + H_2O_2 \rightarrow [Pt(NH_3)_2(OH)_4] + 2NaNO_3$$

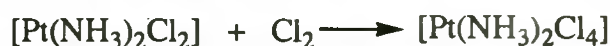
Cho khoảng 1 g *cis*- hoặc *trans*-diammindicloroplatin (II) và một lượng dung dịch bạc nitrat tính theo tỉ lệ 2 mol trên 1 mol phức chất vào 50 ml nước. Khuấy và đun nóng ở 90°C trong 10-12 giờ. Kết tủa bạc clorua được lọc, rửa bằng nước, sấy khô và cân để kiểm tra mức độ tách hoàn toàn Cl.

Thêm vào nước lọc dung dịch NaOH với lượng đúng theo lí thuyết và dung dịch hiđro peoxit với lượng dư gấp 3-5 lần rồi cô cạn đến khi còn 1/3 thể tích. Nếu thấy có Pt tạo ra thì lọc bỏ. Làm lạnh nước lọc, lọc lấy tinh thể tách ra. Hiệu suất đồng phân *cis* khoảng 44%, đồng phân *trans* khoảng 51%.

d. trans-Điamminteracloroplatin (IV) (muối Gerar) [14]



$$[Pt(NH_3)_2Cl_4];\ M = 371{,}12$$



$$[Pt(NH_3)_2Cl_2] + Cl_2 \rightarrow [Pt(NH_3)_2Cl_4]$$

Sục dòng khí clo vào huyền phù *trans*-điclorođiaminplatin (II) trong nước khoảng 2 giờ. Khi chất lỏng trở thành màu đỏ, lọc lấy kết tủa, rửa bằng nước và rượu.

e. Tổng hợp muối Xayze, $K[Pt(C_2H_4)Cl_3].H_2O$ [14]



$$Na_2[PtCl_6] + C_2H_5OH \rightarrow H[Pt(C_2H_4)Cl_3] + NaCl + CH_3CHO + HCl$$



$$H[Pt(C_2H_4)Cl_3] + KCl = K[Pt(C_2H_4)Cl_3] + HCl$$

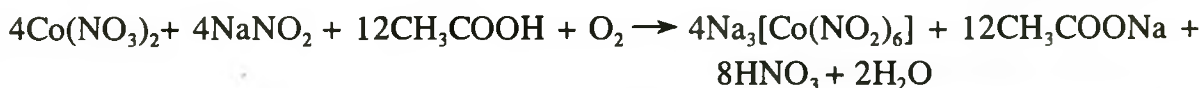
Đun nóng $Na_2[PtCl_6]$ không ngậm nước với rượu etylic (100 ml C_2H_5OH : 10 g $Na_2[PtCl_6]$) trong 6 ÷ 8 h trên bếp cách thuỷ với ống sinh hàn ngược. Lọc NaCl tách ra khỏi dung dịch rượu lạnh và thêm vào đó 1 lượng nhỏ dung dịch nước của KCl (0,21 g KCl / 1 g $Na_2[PtCl_6]$). Nếu phản ứng tạo ra muối Xayze không hoàn toàn,

nghĩa là sẽ còn lại một lượng lớn $Na_2[PtCl_6]$ thì sau khi thêm KCl, dung dịch sẽ đục và bắt đầu tách ra $K_2[PtCl_6]$. Trong trường hợp đó, để yên hỗn hợp trong vài giờ rồi tách kết tủa bằng cách gạn.

Cất rượu khỏi dung dịch, còn dung dịch nước, axit hoá bằng 1 ÷ 2 giọt axit HCl. Cô nhẹ dung dịch trên bếp cách thuỷ ở nhiệt độ 50 ÷ 55°C đến khi bắt đầu xuất hiện tinh thể, khi làm lạnh sẽ tách ra tinh thể muối Xayze màu vàng nhạt, hình kim. Hiệu suất phản ứng 90%.

g. Natri hexanitro cobanat (III) [22]

Hòa tan 150 g natri nitrit vào 150 ml nước, đun nóng đến 40 - 50° thì thêm vào 50 g coban (II) nitrat. Khuấy liên tục và thêm từng phần 50 ml dung dịch axit axetic 50% (làm trong tủ hốt) và sục dòng không khí mạnh vào hỗn hợp phản ứng trong vòng nửa giờ để oxi hóa coban (II):

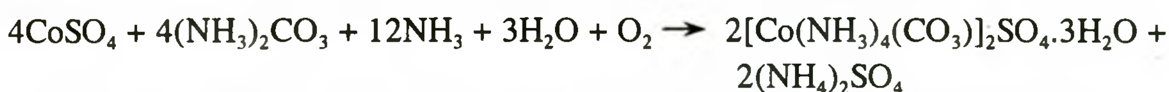


$$4Co(NO_3)_2 + 4NaNO_2 + 12CH_3COOH + O_2 \rightarrow 4Na_3[Co(NO_2)_6] + 12CH_3COONa + 8HNO_3 + 2H_2O$$

Nếu natri nitrit ban đầu có lẫn muối kali thì trong quá trình oxi hóa sẽ tách ra kết tủa kali hexanitro coban (III) màu vàng, khi đó cần để yên hỗn hợp phản ứng rồi lọc bỏ kết tủa. Khuấy nước lọc và thêm từ từ vào đó 350 ml etanol 96%. Lọc lấy kết tủa $Na_3[Co(NO_2)_6].H_2O$, rửa 2 - 3 lần bằng rượu rồi ete, làm khô trong không khí.

h. Cacbonatotetrammincoban (III) sunfat [22]

Nhỏ từ từ dung dịch axit sunfuric 1 : 5 vào 10 g coban cacbonat khan, khuấy đều đến khi ngừng tách khí CO_2, thu được dung dịch 1. Hòa tan 50 g amoni cacbonat vào 250 ml nước và 120 g dung dịch amoniac đậm đặc, thu được dung dịch 2. Trộn dung dịch 1 vào dung dịch 2 và sục dòng không khí mạnh vào hỗn hợp phản ứng để oxi hóa coban:



$$4CoSO_4 + 4(NH_3)_2CO_3 + 12NH_3 + 3H_2O + O_2 \rightarrow 2[Co(NH_3)_4(CO_3)]_2SO_4.3H_2O + 2(NH_4)_2SO_4$$

Khi đó dung dịch chuyển từ màu tím sang đỏ. Thêm từ từ amoni cacbonat vào và cô dung dịch trong chén sứ đến thể tích 150 ml. Nếu có tạp chất tách ra thì lọc bỏ rồi cô đến 100 ml. Làm lạnh, lọc lấy tinh thể, rửa bằng rượu-nước 1 : 1 rồi bằng rượu tuyệt đối và làm khô.

2.5. DUNG MÔI TRONG TỔNG HỢP PHỨC CHẤT [5, 8, 78]

Đa số các phản ứng tạo phức, các quá trình tinh chế phức chất và việc nghiên cứu tính chất của chúng được tiến hành trong các dung môi. Việc lựa chọn dung môi có ý nghĩa rất quan trọng không những đối với việc hoà tan các chất mà còn đối với

nhiều tính chất và phản ứng hoá học của chất tan. Việc thay đổi dung môi làm thay đổi những tương tác phức tạp giữa dung môi với chất tan, làm thay đổi hoạt độ chất tan, năng lượng Gip..., do đó có thể làm thay đổi độ điện li, lực axit – bazơ, thay đổi khả năng phản ứng và cả cơ chế phản ứng, dẫn tới thay đổi cấu tạo sản phẩm phản ứng.

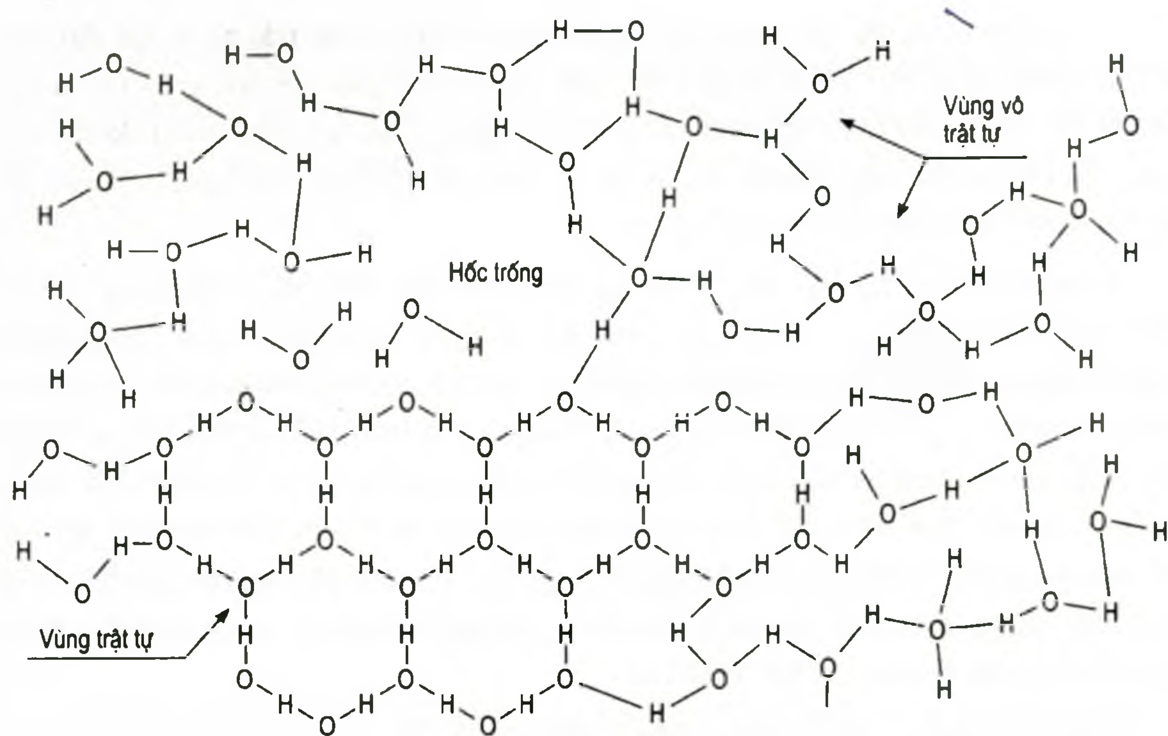
Hoá học ngày nay không chỉ nghiên cứu dung môi như môi trường, trong đó chất tan phân tán và phản ứng với nhau, mà còn nghiên cứu dung môi như một hợp phần tham gia vào mọi hoạt động của chất tan kể cả các phản ứng hoá học của chúng. Vì vậy, ở mục này chúng ta sẽ xét không những cấu trúc và các tính chất vật lí của dung môi như khoảng nhiệt độ mà tại đó chúng ở trạng thái lỏng, momen lưỡng cực và hằng số điện môi mà cả sự solvat hoá (trong đó bao gồm cả tương tác tĩnh điện và tương tác hoá học của dung môi với chất tan như liên kết hiđro, tương tác cho - nhận).

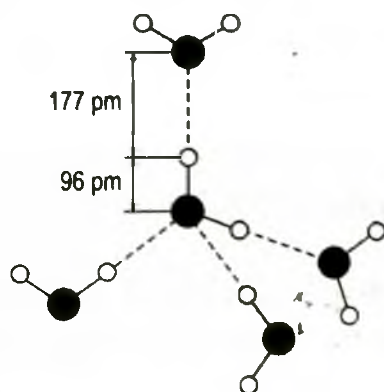
2.5.1. Cấu trúc chất lỏng

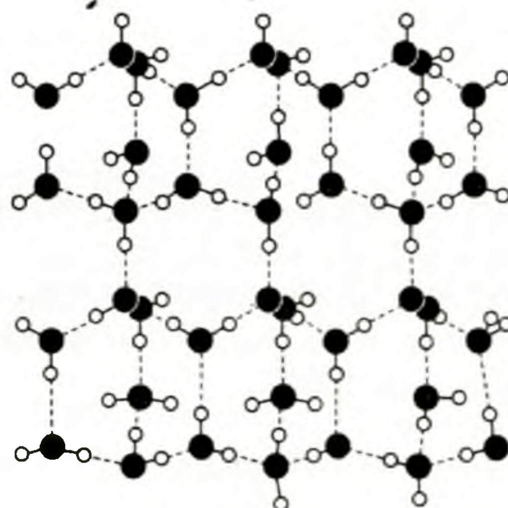
So với chất khí và chất rắn kết tinh, chất lỏng là khó hiểu nhất. Các phân tử chất lỏng ở gần nhau hàng ngàn lần so với các phân tử khí. Chất lỏng hầu như không giảm thể tích khi nén. Chẳng hạn, nước ở 20^oC khi nén đến 1000 atm chỉ giảm 4% thể tích. Thế nhưng chất lỏng có thể nhanh chóng thay đổi trật tự các phân tử trong khi vẫn giữ nguyên được mức độ gắn kết giữa các phân tử. Chất lỏng luôn chảy ra để có hình dạng như bình chứa nó, nhưng không có xu hướng chiếm thể tích vô hạn như chất khí. Lực ổn định trạng thái lỏng (lực giữa các phân tử chất lỏng) gồm có lực tĩnh điện (lực Van de Van), liên kết hiđro, tương tác cho - nhận. Đó là những tương tác làm giảm năng lượng của hệ do chúng có entanpi âm. Trong khi đó, entropi của chất lỏng lại có giá trị dương lớn phù hợp với chuyển động tương đối tự do của các phân tử. Độ lớn của entropi chuẩn của chất lỏng phản ánh rõ xu hướng tập hợp các phân tử của chúng.

Phương pháp nhiễu xạ tia X và phương pháp tính toán cho thấy trong dung môi lỏng có những vùng có sự sắp xếp trật tự, có những vùng không trật tự tạo ra những miền, những lớp kế tiếp nhau. Sự sắp xếp các phân tử dung môi trong các vùng, miền đó luôn luôn thay đổi.

Cấu trúc của các dung môi proton (protic solvent), dung môi có thể cho proton, tỏ ra phức tạp hơn do liên kết hiđro. Chẳng hạn như ở nước lỏng (hình 2.1a). Ở hình 2.1a ta thấy có những vùng vô trật tự gồm từ những phân tử nước liên kết hiđro với nhau không theo một trật tự xác định nào và cả những phân tử nước tự do. Lại có cả những vùng trật tự gồm những phân tử nước liên kết hiđro giống như trong nước đá (hình 2.1b, c), xen lẫn chúng có thể có những "hốc trống".





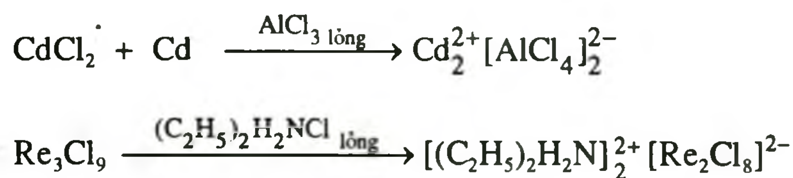


Hình 2.1. a- Cấu trúc nước lỏng gồm nhiều vùng vô trật tự và trật tự hợp thành, mỗi vùng nhỏ đó được coi như một "lớp" (trên hình, ở vùng trật tự, không biểu diễn đủ 4 liên kết quanh mỗi nguyên tử oxi); b- Sự tạo liên kết hidro ở nước đá; c- Cấu trúc của nước đá.

Khi giảm nhiệt độ, các vùng vô trật tự chuyển dần thành trật tự và khi đạt đến nhiệt độ nóng chảy thì chúng bắt đầu kết tinh thành trạng thái rắn trong đó tất cả các phân tử được sắp xếp theo một trật tự xác định. Ngược lại, khi tăng nhiệt độ thì các vùng trật tự chuyển dần thành các vùng vô trật tự. Khi đạt đến nhiệt độ sôi thì chuyển thành các phân tử hoàn toàn tự do.

Từ nhiệt độ nóng chảy đến nhiệt độ sôi là khoảng nhiệt độ ở đó dung môi là chất lỏng. Từ bảng 2.1 và 2.2 ta thấy, nhiều dung môi như nước, axetonitril, tetrahidrofuran (THF), đimetylsufoxit (DMSO), benzen, cacbon tetraclorua, clorofom, etanol, metanol ... là chất lỏng ở nhiệt độ phòng và áp suất khí quyển. Nếu sử dụng được những dung môi này là thuận tiện nhất vì điều kiện làm việc với chúng dễ dàng. Nhiều phản ứng hoá học hoặc quá trình sản xuất cần phải tiến hành ở nhiệt độ cao hơn hoặc thấp hơn nhiều so với nhiệt độ phòng. Khi đó phải lựa chọn để sử dụng một trong các dung môi như đimetyl fomamit, đimetyl sunfoxit, axit sunfuric hoặc axetonitril, hiđro florua,... mới thích hợp.

Thể nóng chảy của các muối cũng có thể coi là các dung môi lỏng. Chẳng hạn, trong những quá trình điều chế muối của các kim loại hoá trị thấp như $Cd_2[AlCl_4]^{2-}_2$, $[(C_2H_5)_2H_2N]_2[Re_2Cl_8]$ phải tiến hành trong các muối nóng chảy, nhiệt độ phản ứng khoảng vài trăm độ :



$$CdCl_2 + Cd \xrightarrow{AlCl_{3\,\text{lỏng}}} Cd_2^{2+}[AlCl_4]_2^{2-}$$

$$Re_3Cl_9 \xrightarrow{(C_2H_5)_2H_2NCl\ \text{lỏng}} [(C_2H_5)_2H_2N]_2^{2+}[Re_2Cl_8]^{2-}$$

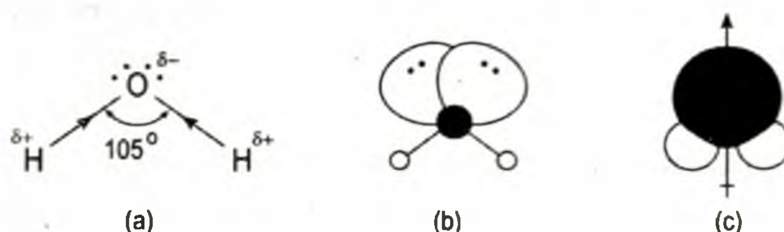
Đặc biệt, khi sản xuất nhôm trong công nghiệp bằng phương pháp điện phân người ta dùng criolit $Na_3[AlF_6]$ nóng chảy để hoà tan nhôm oxit (Al_2O_3). Nhiệt độ phản ứng tới gần $1000^{o}C$.

2.5.2. Phân loại dung môi

a. Dung môi nước và dung môi khác nước (non-aqueous solvent)

Nước là dung môi phổ biến và quan trọng nhất. Nước chiếm tới 70% bề mặt Trái Đất. Chúng ta sử dụng nước hàng ngày, vì vậy, vẫn cho rằng đó là một chất lỏng bình thường. Tuy nhiên, chính nước thường lại là một chất lỏng có rất nhiều điểm bất thường so với các chất lỏng khác. Về phương diện dung môi, nước là một dung môi tuyệt vời, nó hoà tan được rất nhiều chất, từ những hợp chất ion, các hợp chất phân cực mạnh, những hợp chất hữu cơ phân cực yếu đến cả những khí hoàn toàn không

phân cực như O_2, N_2 ... Chính vì vậy, nước là dung môi khởi nguồn cho sự sống và cũng là dung môi có ý nghĩa quyết định sự tồn tại của mọi cơ thể sống. Sở dĩ nước đảm nhận được vai trò vạn năng và trọng yếu như vậy là vì cấu trúc phân tử của nó (hình 2.2).



Hình 2.2. Phân tử nước: a- electron bị hút về phía oxi; b- 2 cặp electron tự do ở O; c- phân tử nước gọn nhỏ nhưng là một lưỡng cực mạnh.

Phân tử nước tổ hợp trong mình nó hai đặc điểm quan trọng của dung môi: 1) Nó là một lưỡng cực mạnh; 2) Nó có khả năng tham gia tạo liên kết hiđro vừa với tư cách "cho proton" vừa với tư cách "nhận proton". Thật vậy, hai liên kết O–H phân cực mạnh hợp với nhau một góc 105^o làm cho phân tử nước có momen lưỡng cực khá lớn (δ^+) nên dễ dàng tạo liên kết hiđro với các nguyên tử của các nguyên tố âm điện. Nguyên tử O của phân tử nước còn hai cặp electron tự do lại mang điện tích(δ^-) nên rất dễ tiếp nhận $H^{\delta+}$ để tạo ra liên kết hiđro (hình 2.2.b).

Tính chất lưỡng tính cũng là một ưu điểm của nước với tư cách là dung môi. Khi gặp chất tan là axit mạnh hơn, nó thể hiện như một bazơ. Khi gặp chất tan là bazơ mạnh hơn, nó thể hiện như một axit. Ngoài ra tính bền nhiệt cao cũng là một ưu điểm của nước.

Có nhiều ***dung môi khác nước*** cũng rất quan trọng không những trong nghiên cứu mà cả trong sản xuất và đời sống. Dung môi không phải nước thường gặp nhất là các dung môi hữu cơ như *n*-hexan, benzen, etanol, metanol, ete etylic, axeton, clorofom, đicloetan, đimetylsunfoxit... hoặc các chất vô cơ như CS_2, SO_2 (lỏng), NH_3 (lỏng), CH_3COOH (nguyên chất), H_2SO_4 (tinh khiết), HF (lỏng),(bảng 2.3 và 2.4).

b. Dung môi phân cực và dung môi không phân cực

Dung môi phân cực là dung môi có chứa một hoặc nhiều liên kết cộng hoá trị phân cực mạnh làm cho phân tử có momen lưỡng cực lớn. Sự chênh lệch về độ âm điện giữa hai nguyên tử càng lớn thì liên kết giữa chúng càng phân cực:

Liên kết phân cực nhiều	Liên kết phân cực vừa	Liên kết hầu như không phân cực
C=O, S=O, C≡N, O–H, F–H	N–H, C–O, C–N, C–Cl	C–C, C–H, C–S

Nước là dung môi phân cực mạnh vì momen lưỡng cực lớn 1,86 D mà phân tử lại gọn và nhỏ (hình 2.2c). Hiđrocacbon như hexan, benzen chỉ chứa các liên kết cacbon - cacbon không phân cực hoặc C–H hầu như không phân cực nên chúng là những ***dung môi không phân cực.***

Giữa dung môi loại phân cực mạnh và dung môi không phân cực là những dung môi phân cực trung gian. Chẳng hạn, metanol (CH_3OH), etanol (C_2H_5OH) có liên kết O–H phân cực mạnh, liên kết C–O phân cực yếu nên là những dung môi phân cực khá, còn ete etylic ($C_2H_5OC_2H_5$) chỉ có liên kết C–O phân cực yếu nên nó là dung môi phân cực yếu. Đại lượng quan trọng đặc trưng định lượng độ phân cực của dung môi là momen lưỡng cực (xem bảng 2.3 và 2.4).

c. Dung môi proton và dung môi không proton

Dung môi proton (protic sonvent) là những dung môi mà phân tử của chúng chứa các proton có khả năng tự ion hoá để tạo ra proton sonvat hoá và chúng ít nhiều có tính chất axit Bronstet. Thí dụ H_2O, HF lỏng, HCN lỏng, H_2SO_4, C_2H_5OH, C_6H_5OH, $C_6H_5NH_2$... Ngay cả NH_3, thường được coi là bazơ, ở trạng thái lỏng cũng là dung môi proton và có thể nhường proton cho các bazơ mạnh hơn nó. Một đặc trưng định lượng cho các dung môi proton là hằng số tự phân li của chúng. Hằng số tự phân li của dung môi càng lớn thì lực axit của nó càng mạnh. Lực axit của dung môi proton có vai trò to lớn đối với lực axit hoặc lực bazơ của axit hoặc bazơ tan trong dung môi đó.

Tính chất vật lí của một số dung môi proton được liệt kê ở bảng 2.3.

Dung môi không proton (aprotic sonvent) là những dung môi không tự ion hoá để tạo ra proton sonvat hoá. Thuộc loại này có : Các dung môi không phân li, không phân cực hoặc phân cực rất yếu như CCl_4, CS_2 và hiđrocacbon; Các dung môi không phân li, nhưng phân cực và sonvat mạnh như đimetyl sunfoxit (DMSO), đimetyl focmamit (DMFA), axetonitril (CH_3CN), tetrahidrofuran (THF), sunfu đioxit (SO_2); Các dung môi phân cực mạnh, có khả năng tự ion hoá như BrF_3, IF_5, Cl_3PO ... Các dung môi BrF_3, IF_5, Cl_3PO... đều có khả năng phản ứng cao. Những chuyển hoá hoá học xảy ra trong chúng thường được mô tả bằng thuật ngữ phản ứng axit – bazơ.

Tính chất vật lí của một số dung môi không proton được liệt kê ra ở bảng 2.4.

Bảng 2.1. Tính chất vật lí của một số dung môi proton

Tên	Công thức	t_{nc}, °C	t_s, °C	Mômen lưỡng cực μ (D)	Hằng số điện môi, ε
Axit flosunfonic	HSO_3F	– 89,0	162,7		≈120
Axit sunfuric	H_2SO_4	10,37	328,6		100
Axit nitric	HNO_3	– 41,6	86	2,16	
Axit photphoric	H_3PO_4	42,35			≈ 61
Hiđro florua	HF	–89,4	19,51	1,91	60 (19°C)
Hiđro clorua	HCl	– 114,6	–84,1	1,03	9,28 (– 95°C)
Axit fomic	HCOOH	8,3	100,5	1,74	57,9 (20°C)
Axit axetic	CH_3COOH	16,6	118,2		6,19
Axit trifloaxetic	$HOOCCF_3$	–15,4	71,8		......
Hiđro xianua	HCN	–13,2	25,7	2,8	106,8
Hiđro sunfua	H_2S	–85,5	–60,3	0,93	10,2 (–60°C)
Hiđro peoxit	H_2O_2	–0,9	151,4	2,10	93,7
Nước	H_2O	0,0	100,0	1,84	78,5
Metanol	CH_3OH	–97,9	64,7	1,70	32,6
Etanol	C_2H_5OH	–114,6	78,5	1,69	24,3
Propanol	*n*-C_3H_7OH	–127	97,8		19,7
iso-Propanol	*iso*-C_3H_7OH	–85,8	82,5		18,3
Phenol	C_6H_5OH	41	182		98 (60°C)
Hiđrazin	N_2H_4	1,5	113,5	≈1,85	51,7
Amoniac	NH_3	–77,7	–33,38	1,48	16,9 (–50°C)
iso-Propyllamin	*iso*-$C_3H_7NH_2$	–101,2	34		5,5 (20°C)
Anilin	$C_6H_5NH_2$	–6,2	184,4	1,53	6,89 (20°C)

Bảng 2.2. Tính chất vật lí của một số dung môi không proton

Tên	Công thức	t_{nc}, °C	t_s, °C	Mômen lưỡng cực μ (D)	Hằng số điện môi, ε
Sunfu đioxit	SO_2	–72,7	–10,2	1,67	12,3 (22°C)
Đinitơ tetraoxit	N_2O_4	– 11,2	21,15	0.32	2,4 (18°C)
Asen triflorua	AsF_3	–8,5	63		5,7 (< –6°C)
Iot pentaflorua	IF_5	9,6	98		36,2 (35°C)
Brom triflorua	BrF_3	8,8	127,6	1,19	...
Photpho triclorua	PCl_3	–91	76,0	0,78	3,43 (25°C)
Đisunfu điclorua	S_2Cl_2	–80	135,6	1,6	4,79 (15°C)
Asen triclorua	$AsCl_3$	– 18	130,2		12,8 (20°C)
Stibi triclorua	$SbCl_3$	73	233	3,93	33,0 (75°C)
Thiếc tetraclorua	$SnCl_4$	–30,2	114,1	0,00	2,87 (20°C)
Iot monoclorua	ICl	27,2	100	0,65	
Nitrozo clorua	NOCl	–61,5	–5,4		19,7 (–10°C)
Cacbonyl clorua	$COCl_2$	– 104	83		4,3 (22°C)
Thionyl clorua	$SOCl_2$	–104,5	79		9.0 (22°C)
Photpho oxiclorua	$POCl_3$	1,25	105,3		13,9 (22°C)
Selen oxiclorua	$SeOCl_2$	10,9	176,4		46 (20°C)
Stibi tribromua	$SbBr_3$	97	280		20,9 (100°C)
Asen tribromua	$SeBr_3$	35	220		8,8 (35°C)
Iot monobromua	IBr	41	116	1,21	...
Thuỷ ngân (II) bromua	$HgBr_2$	238	320		9,8
Thiếc tetraiođua	SnI_4	143,5	340	0,00	
Iot	I_2	113,7	184,3	0,0	11,1 (118°C)
n-Hexan	n-C_6H_{14}	–94,3	69,0	0,08	1,90
Iso-Octan	iso-C_8H_{18}	–118,3	117,2		1,94 (20°C)
Đođecan	$C_{12}H_{26}$		210		2,0
Benzen	C_6H_6	5,5	80,1	0,0	2,27
Cacbon tetraclorua	CCl_4	–22,8	76,8	0,0	2,23
Clorofom	$CHCl_3$	–63,5	61,3	1,15	4,70
Điclometan	CH_2Cl_2	–96,7	40,1	1,58	8,9

Bảng 2.2. (*tiếp theo*)

Tên	Công thức	t_{nc}, °C	t_s, °C	Mô men lưỡng cực μ (D)	Hằng số điện môi, ε
Etylen điclorua	$ClCH_2CH_2Cl$	–35,3	83,7	1,75	10,36
Tetracloetan	$Cl_2CHCHCl_2$	–43,8	146,3		
Clorobenzen	C_6H_5Cl	–45,2	132		5,62
Pefloheptan	n-C_7F_{16}	–51	82,5		
Đietyl ete	$(C_2H_5)_2O$	–116,3	34,6	1,15	4,22
Tetrahiđrofuran (THF)	$OCH_2CH_2CH_2CH_2$	– 65	65,4	1,63	7,39
1,2-Đimetoxyetan	$CH_3OCH_2CH_2OCH_3$	–69	85,2		3,5 – 6,8
Điglime	$CH_3(OCH_2CH_2)_2OCH_3$	–64	162,0		...
Đioxan	$OCH_2CH_2OCH_2CH_2$	11,7	101,5	0,45	2,21
Etyl axetat	$C_2H_5OCOCH_3$	– 83,6	77,1		6,02
Axeton	CH_3COCH_3	–95,4	56,2	2,84	20,7
Axetonitril	CH_3CN	–45,7	81,6		36,2
Piriđin	C_5H_5N	–41,8	115,5	2,19	12,3
Nitrometan	CH_3NO_2	–28,5	101,2	3,46	38,6 (20°C)
Nitrobenzen	$C_6H_5NO_2$	5,7	210,9	4,22	34,6
Fomamit	$HCONH_2$	2,55	193		109,5
N-Metylfomamit	$HCONHCH_3$		111,2		182,4
Đimetylfomamit (DMFA)	$HCON(CH_3)_2$	– 61	153,0	3,82	36,7
N-Metylaxetamit	$CH_3CON(CH_3)_2$	29,8	206		178,9 (30°C)
Đimetylaxetamit	$CH_3CON(CH_3)_2$	20	166,1	3,79	37,8
Cacbon đisunfua	CS_2	–111,6	46,3		2,64
Đimetyl sunfoxit (DMSO)	$(CH_3)_2SO$	18,55	189,0	3,96	47,6 (23°C)
Sunfolan	$(CH_2)_4SO_2$	28,37	283		...
Đimetyl cacbonat	$CH_3\ OCOOCH_3$	5,0	90,4		
Etylen cacbonat	OCH_2CH_2OCO				
Propylen cacbonat	$OCH_2CH_2CH_2OCO$	...	244		...
Tri-*n*-butyl photphat	$(n\text{-}C_4H_9O)_3PO$	< –80	289d		...

2.5.3. Momen lưỡng cực và hằng số điện môi

Những dung môi thông dụng thường là những dung môi phân tử, tức là chúng tồn tại chủ yếu ở dạng phân tử. *Momen lưỡng cực* và *hằng số điện môi* là hai đại lượng quan trọng đối với các dung môi phân tử, đặc biệt là đối với dung môi phân cực.

Momen lưỡng cực (μ) đặc trưng cho sự phân cực của phân tử dung môi, còn hằng số điện môi (ε) thì đặc trưng cho khả năng của dung môi làm giảm lực hút giữa các điện tích trái dấu như giữa các ion âm và dương chẳng hạn.

Ở biểu thức của định luật culông, hằng số điện môi nằm ở mẫu số, vì vậy khi hằng số điện môi tăng thì lực tương tác giữa các ion giảm :

$$F = \frac{Z_1 Z_2}{4\pi \varepsilon r^2}$$

Z_1, Z_2 - điện tích của các ion;

ε - hằng số điện môi;

r - khoảng cách giữa các ion.

Hằng số điện môi và momen lưỡng cực của dung môi liên quan mật thiết với nhau. Từ bảng 2.3 và 2.4 ta thấy, nói chung, các dung môi không phân cực hoặc phân cực ít (momen lưỡng cực bằng không hoặc rất nhỏ), thí dụ như benzen, tetraclorua cacbon, đinitơ tetraoxit... thường có hằng số điện môi thấp (ε < 5). Các dung môi có momen lưỡng cực lớn thường có hằng số điện môi cao (ε > 40) như axit xianhiđric, hiđro florua, nước... Các dung môi phân cực trung bình, thường có hằng số điện môi trung bình (ε = 12 – 40), chẳng hạn : amoniac, sunfudioxit, etanol ...

Khả năng hoà tan các chất của các dung môi lỏng phụ thuộc mạnh vào độ phân cực và hằng số điện môi của chúng. Các dung môi lỏng không phân li, không phân cực hoặc phân cực ít, độ thẩm điện môi nhỏ như CCl_4, hiđrocacbon... thường chỉ hoà tan các chất không phân cực như iot, clo và brom. Những dung môi lỏng phân cực mạnh và có hằng số điện môi lớn thường gây ra hiệu ứng ion hoá và hiệu ứng phân li lớn, nên hoà tan mạnh các hợp chất phân tử phân cực và các hợp chất ion.

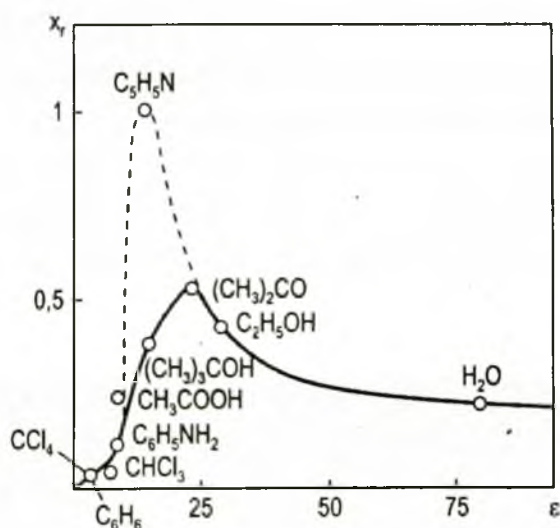
Khả năng điện li của các chất điện li trong các dung môi lỏng phụ thuộc mạnh vào hằng số điện môi của dung môi. Thí dụ như khi thay nước có hằng số điện môi cao (ε = 80) bằng etanol (ε = 25) làm giảm sự điện li của các muối, làm cho muối trở thành chất điện li trung bình. Các chất điện li yếu, thí dụ, các axit yếu, ở trong dung môi có giá trị ε nhỏ, có thể không điện li.

Nếu như trong nước, ngay cả ở nồng độ đậm đặc của chất điện li, sự tạo thành cặp ion có xác suất nhỏ (vì giá trị ε_{H_2O} cao), thì trong các dung môi không phải nước sự tạo thành cặp ion lại xảy ra không có ngoại lệ. Khi nồng độ của chất điện li trong

dung môi không phải nước tăng thì khả năng sinh ra trong dung môi đó các tiểu phân liên hợp 3 hoặc 4 ion cũng tăng lên.

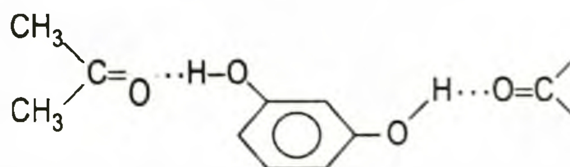
Từ bảng 2.3 và 2.4 ta thấy, khoảng biến đổi giá trị hằng số điện môi của các dung môi lỏng khác nhau là rất lớn: từ 179 ở N-metylaxetamit, 100 đối với H_2SO_4, 78 đối với H_2O, đến 2,3 ở benzen. Trong các dung dịch etanol ($\varepsilon_{C_2H_5OH} = 24,3$), các chất điện li mạnh điện li ở mức độ rõ rệt. Nhưng trong benzen và ete ($\varepsilon_{(C_2H_5)O} = 4,22$) chất điện li mạnh không bị phân li và hầu như không bị hoà tan.

Độ tan của một chất đã cho trong các dung môi khác nhau không tăng dần theo trật tự tăng dần độ phân cực hay hằng số điện môi của dung môi mà thường đi qua một cực đại. Cực đại của độ tan đạt được đối với dung môi nào mà lực tương tác giữa các phân tử của chúng gần với lực tương tác giữa các phân tử của chất tan (quy luật Xemenchenko). Quy luật đó được minh hoạ bởi thí dụ ở hình 2.3.

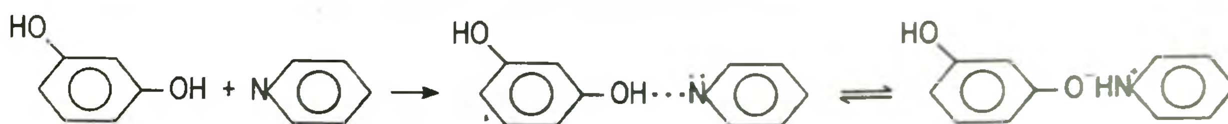


Hình 2.3. Sự phụ thuộc độ tan của rezoxinol m-$(HO)_2C_6H_4$ vào hằng số điện môi của các dung môi ở 30°C. X_r là nồng độ phần mol của rezoxinol. Trên đường cong, ở mỗi một điểm thực nghiệm chỉ ra công thức hoá học của dung môi.

Trên hình 2.3 biểu diễn sự biến thiên độ tan (tính ra phần mol) của rezoxinol (m-$(HO)_2C_6H_4$) trong các dung môi có hằng số điện môi tăng dần. Đường nét liền cho thấy độ tan đạt cực đại ở axeton, một dung môi có ε trung bình và có khả năng tạo liên kết hiđro bền với rezoxinol:



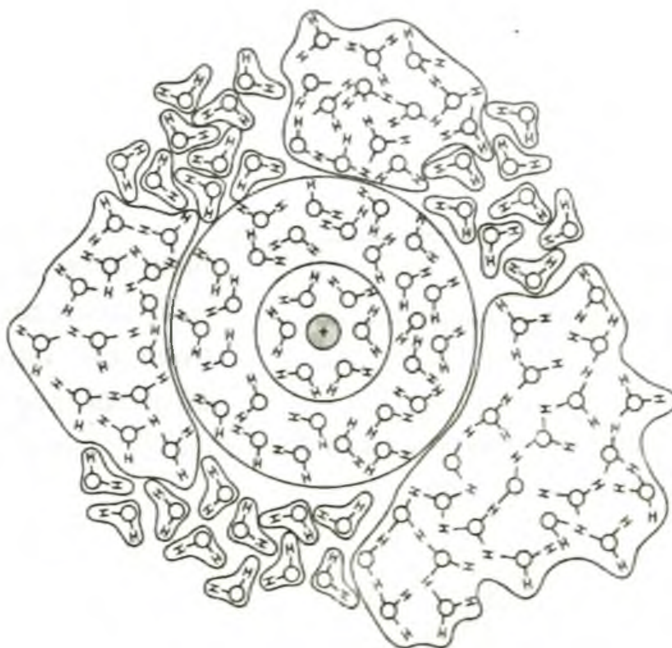
Hằng số điện môi của ancol terbutylic, $(CH_3)_3COH$ (ε = 12,5) hầu như bằng hằng số điện môi của piriđin (ε = 12,3). Nhưng độ tan của rezoxinol trong piriđin lại tăng lên đột ngột (piriđin : đường nét đứt ở hình 2.3). Điều đó được giải thích là do giữa chất tan và dung môi đã xảy ra tương tác axit – bazơ mạnh hơn nhiều so với liên kết hiđro:



2.5.4. Sự sonvat hoá và phức dung môi

a. Khái niệm sonvat hoá

Ở các phần trên chúng ta đã thấy tương tác của các phân tử dung môi với các tiểu phân của chất tan (ion hoặc phân tử) đóng vai trò quan trọng trong sự hoà tan. Cũng chính tương tác này đã giữ cho dung dịch được bền vững, tức là giữ được các tiểu phân chất tan tồn tại trong dung dịch mà không kết hợp trở lại với nhau. Tương tác đó chính là sự hút tương hỗ giữa tiểu phân chất tan với các phân tử dung môi bao quanh nó. Sự tập hợp các phân tử dung môi xung quanh mỗi tiểu phân của chất tan chính là sự sonvat hoá. Trong trường hợp dung môi là nước, người ta gọi là sự hiđrat hoá. Hiện tại những hiểu biết chính xác và chi tiết về số lượng và sự phân bố không gian của các phân tử dung môi trong mỗi trường hợp sonvat hoá là chưa thật đầy đủ. Ta có thể hình dung sự sonvat hoá một cation được trình bày ở hình 2.4.



Hình 2.4. Sơ đồ sự tập hợp các phân tử nước xung quanh một cation.

Lớp vỏ hiđrat trong cùng, giả sử gồm 6 phân tử nước thường phân bố ở 6 đỉnh của một bát diện mà tâm là cation (Để đơn giản hoá trong sơ đồ ở hình 2.4 không vẽ cấu trúc lập thể). Ở lớp trong cùng có sự định hướng rõ ràng của một số lượng nhất định phân tử dung môi (thay đổi tuỳ từng trường hợp).

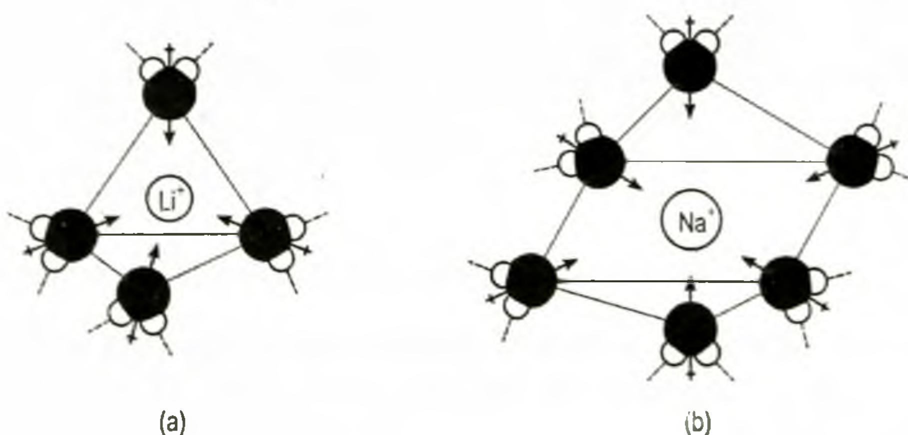
Lớp vỏ tiếp theo gọi là vùng định hướng chuyển tiếp. Ở lớp này các lưỡng cực chỉ chịu ảnh hưởng yếu của điện tích dương của cation nên sự định hướng không hoàn toàn rõ ràng như ở lớp bên trong và chuyển động nhiệt có thể cho phép các phân tử dung môi quay tự do ít nhiều. Ngoài hai lớp trên ra là những vùng trật tự và những vùng hỗn độn cùng với các phân tử tự do của dung môi. Khi hằng số điện môi giảm thì kích thước vùng định hướng chuyển tiếp tăng. Hệ quả của sự sonvat hoá là mật độ ở vùng định hướng chuyển tiếp cao hơn so với mật độ ban đầu của dung môi tức là sự sonvat hoá làm giảm thể tích. Tổng hợp các loại lực hút giữa các phân tử làm phát sinh một "áp suất nội" tác dụng lên mọi phân tử trong dung môi tới hàng ngàn atm.

b. Lực giữa các phân tử trong dung dịch và sự sonvat hoá

Nguyên nhân gây ra sự sonvat hoá không có gì khác là do lực hút giữa ion với phân tử và giữa phân tử với phân tử. Đó chính là *lực giữa các phân tử* còn gọi là *lực liên phân tử*. Trong sự sonvat hoá, nổi bật có các lực sau đây :

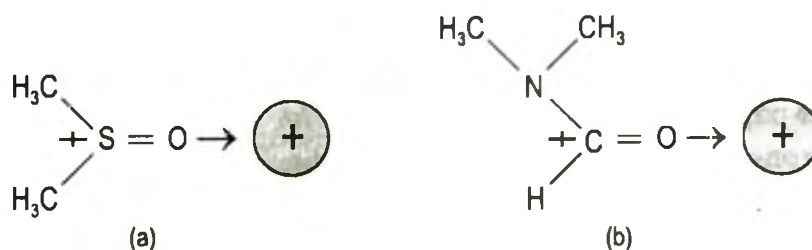
• *Lực ion – lưỡng cực*

Lực ion – lưỡng cực là yếu tố cơ bản xác định tính tan của các hợp chất ion trong nước. Khi hoà tan muối, mỗi ion trên bề mặt tinh thể bị hút bởi đầu trái dấu của lưỡng cực nước. Lực hút này thắng lực giữa các ion trong tinh thể và bứt được các ion khỏi tinh thể. Khi đó các ion bị bao bọc bởi nhiều phân tử nước và tức là bị sonvat hoá. Số lượng phân tử nước bao quanh ion ở lớp trong cùng phụ thuộc vào kích thước của ion. Chẳng hạn, các ion nhỏ như Li^+ được bao bọc tứ diện bởi 4 phân tử nước, còn ion Na^+ thì được bao bọc lục diện bởi 6 phân tử nước. Các phân tử nước này lại liên kết hiđro với các phân tử nước tiếp theo ở vùng định hướng chuyển tiếp (hình 2.5).



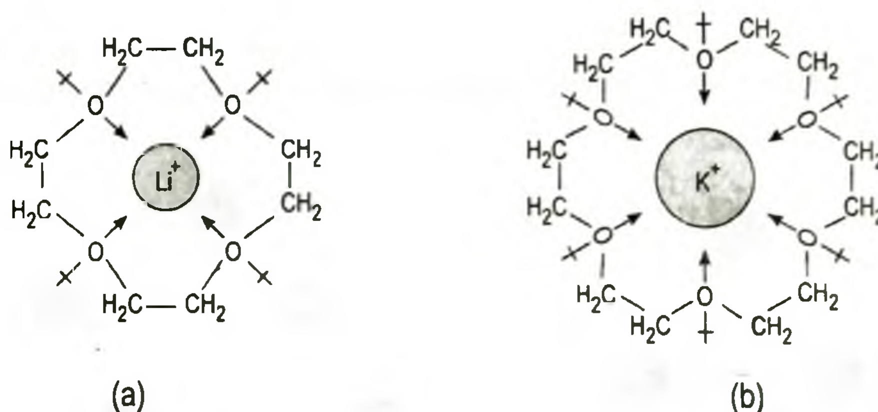
Hình 2.5. Lớp hiđrat hoá trong cùng: a- của Li^+; b- của Na^+;
↦ chỉ sự định hướng của lưỡng cực nước;
dấu --- biểu diễn liên kết hiđro với các phân tử nước ở vùng định hướng chuyển tiếp.

Các phân tử ancol nhỏ như metanol, etanol có momen lưỡng cực nhỏ hơn so với nước không nhiều nên cũng sonvat hoá cation nhờ lực ion – lưỡng cực. Nhưng do chúng có hằng số điện môi thua kém hẳn nước (bảng 2.4) nên làm giảm không nhiều lực tương tác giữa các ion, do đó chỉ hoà tan rất kém các muối vô cơ. Trong khi đó, những dung môi hữu cơ không proton như DMSO, DMFA lại hoà tan được khá nhiều muối vô cơ. Đó là do một mặt chúng là những lưỡng cực mạnh, mặt khác chúng cũng có hằng số điện môi khá lớn (bảng 2.4). Chính vì thế chúng là dung môi lí tưởng khi cần thực hiện phản ứng giữa chất hữu cơ không tan trong nước với một muối vô cơ. Khác với nước và ancol, sự sonvat hoá của dung môi này hoàn toàn chỉ do lực ion – lưỡng cực mà không có sự tham dự của liên kết hidro (hình 2.6).



Hình 2.6. Sự sonvat hoá bởi DMSO (a) và DMFA (b).

Sự sonvat hoá bởi các lưỡng cực của các nhóm C–O–C trong Crao đã dẫn tới sự tạo phức của các ion kim loại với ete crao. Ở các phức chất này, cation kim loại bị giữ chặt trong "lồng" nên anion được tự do và trở nên hoạt động mạnh hơn (hình 2.7).

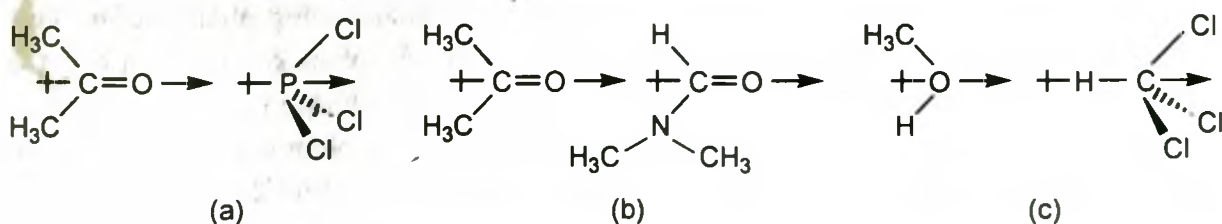


Hình 2.7. a- Phức chất của [12]-crao-4 với Li^+;
b- Phức chất của [18]-crao-6 với K^+.

• *Lực lưỡng cực – lưỡng cực và liên kết hiđro*

Những phân tử phân cực không tạo liên kết hiđro tương tác với nhau trước hết bởi lực lưỡng cực – lưỡng cực. Khi đó, các đầu trái dấu của lưỡng cực của phân tử

dung môi và chất tan hút lẫn nhau chẳng hạn như ở hình 2.8.

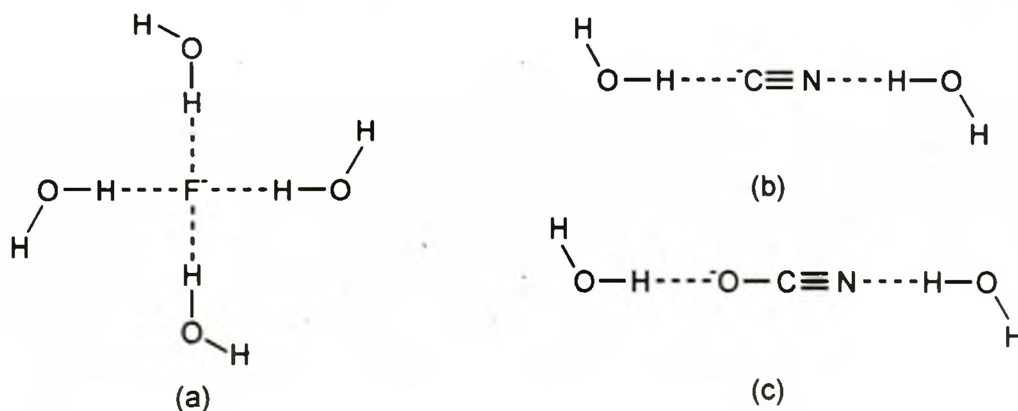


Hình 2.8. Tương tác lưỡng cực giữa axeton với triclophotpho (a); axeton với DMFA (b); metanol với clorofom (c).

Sự tạo thành liên kết hiđro chính là một dạng đặc biệt của tương tác giữa các lưỡng cực : nguyên tử H mang điện tích dương δ^+ tương tác với các nguyên tử F, O, N mang δ^- và có sự tham gia của cặp electron chưa liên kết của chúng.

Liên kết hiđro đóng vai trò cực kì quan trọng trong việc sonvat hoá các anion và các phân tử hữu cơ chứa O, N.

Các anion đơn nguyên tử có kích thước lớn hơn các cation, vì vậy tương tác ion – lưỡng cực của chúng không mạnh. Trái lại, chúng dễ dàng tạo liên kết hiđro với dung môi proton. Chẳng hạn, các ion halogenua, xianua, và xianat bị sonvat hoá bởi các phân tử nước như ở hình 2.9.

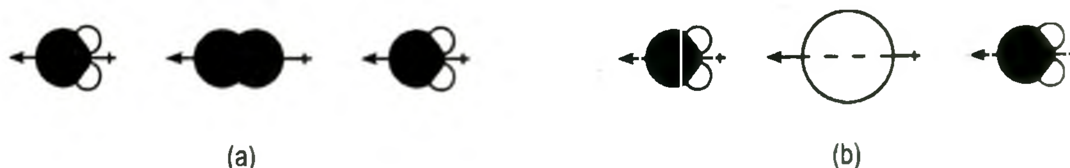


Hình 2.9. Sự sonvat hoá anion florua (a); xianua (b); xianat (c).

Các phân tử hữu cơ có kích thước và khối lượng phân tử lớn như saccarozơ $C_{12}H_{22}O_{11}$, oligosaccarit đều tan tốt trong nước và ngay cả amylozơ $(C_6H_{10}O_5)_n$ (n = 400 -1000) cũng tan được một phần trong nước 70°C. Nguyên nhân chủ yếu là do mỗi mắt xích trong phân tử của chúng có 3 nhóm OH và hai nguyên tử O của ete đều có khả năng tạo liên kết hiđro với nước. Các phân tử protein là những đại phân tử, vậy mà nhờ có liên kết hiđro và những ion lưỡng cực có mặt ở phân tử nên chúng cũng tạo được dung dịch keo khi hoà tan vào nước.

• *Lực lưỡng cực cảm ứng*

Khi một ion hoặc một lưỡng cực ở gần một tiểu phân không phân cực, nó làm biến dạng lớp vỏ electron của tiểu phân này làm cho tiểu phân không phân cực trở thành một lưỡng cực cảm ứng. Khi đó, xuất hiện lực ion – lưỡng cực cảm ứng hoặc lưỡng cực – lưỡng cực cảm ứng. Thí dụ, các phân tử không phân cực như O_2, N_2 tan được rất ít trong nước là nhờ lưỡng cực – lưỡng cực cảm ứng (hình 2.10).



Hình 2.10. Phân tử nước gây ra lưỡng cực cảm ứng ở oxi (a) và ở agon (b).

Ở các phân tử như H_2, O_2, N_2, CCl_4, CS_2 trọng tâm điện tích âm của các electron và trọng tâm điện tích dương của các hạt nhân trùng nhau. Vì vậy, chúng là các phân tử không phân cực. Ở nguyên tử khí hiếm, trọng tâm điện tích electron trùng với hạt nhân. Đó là phân tử hoàn toàn không phân cực. Tuy nhiên, vì electron luôn luôn chuyển động, do đó luôn luôn có những thời điểm mà trọng tâm điện tích electron không trùng với trọng tâm điện tích hạt nhân. Từng thời điểm đó phân tử không phân cực về tổng thể lại có momen lưỡng cực tức thời.

Lực khuếch tán là lực tương tác giữa các momen lưỡng cực tức thời xuất hiện do sự không trùng tức thời trọng tâm điện tích electron với điện tích dương của hạt nhân.

Chúng ta cần nhớ rằng, lực khuếch tán tuy là yếu hơn so với các lực kể trên nhưng nó luôn đóng góp vào sự hoà tan, sự sonvat hoá của mọi chất trong mọi dung môi ở các mức độ khác nhau. Trong trường hợp chất tan và dung môi đều không phân cực thì đó là lực chính yếu trong dung dịch. Chẳng hạn, dầu mỏ gồm hàng trăm hiđrocacbon, trong đó hiđrocacbon ở thể lỏng hoà tan hiđrocacbon ở thể rắn và cả ở thể khí nữa. Sự sonvat hoá trong trường hợp này chủ yếu là do lực khuếch tán.

• *Tương tác cho – nhận*

Những phân tử dung môi có chứa các cặp electron chưa tham gia liên kết (cặp electron tự do) khi ở lớp sonvat hoá trong cùng thường tạo thành với ion kim loại liên kết cho – nhận ở các mức độ bền vững khác nhau. Tương tác cho – nhận thường gặp trong sự sonvat hoá các ion kim loại có điện tích dương lớn. Chẳng hạn Cu^{2+}, Al^{3+} và Fe^{3+} trong dung dịch nước tồn tại dưới dạng các hiđrat với 4 hoặc 6 phân tử nước.

Khả năng sonvat hoá theo kiểu phối trí với các cation điển hình của một số dung môi thông thường giảm theo trật tự sau:



$$DMSO > DMFA \approx H_2O > (CH_3)_2CO \approx CH_3CN > CH_3NO_2$$

Nói một cách tổng quát, tương tác cho - nhận có thể xảy ra giữa tiểu phân của chất tan (ion hoặc phân tử) và phân tử dung môi khi một bên có obitan phân tử đã điền electron ở mức cao (HOMO) và một bên có obitan phân tử còn trống ở mức thấp (LUMO). Khi chúng được định hướng đúng thì tương tác cho - nhận xảy ra làm ổn định hệ. Chính tương tác này đã tạo ra một loại phức chất gọi là *phức dung môi* (solvento-complexes). Thí dụ một số phức dung môi được điều chế như sau.

$[Cu(dmso)_4][ClO_4]_2$: Hòa tan đồng(II) peclorat ngậm nước trong Me_2CO rồi thêm DMSO; đun hồi lưu, cất chân không đuổi dung môi. Kết tinh trong DMSO.

$[Cu(dmso)_6][BF_4]_2$: Hòa tan đồng(II) tetrafloro borat trong DMSO rồi cất đuổi dung môi trong chân không.

$[Mg(dmf)_6][ClO_4]_2$: Phản ứng của $Mg(ClO_4)_2$ khan với DMF.

$[Cu(MeCN)_4]AlCl_4$: Tách halogenua từ muối khan bằng $AlCl_3$ trong MeCN.

Liên kết của phân tử dung môi với nguyên tử trung tâm thường là yếu, vì thế các phức dung môi được dùng làm chất trung gian trong tổng hợp các phức chất nhờ phản ứng thế phân tử dung môi bằng các phối tử khác.

2.5.5. Tính tan của phức chất

Tính tan của các chất là một vấn đề lí thú nhưng lại khá phức tạp. Vì thế cho đến nay chưa có một thuyết tổng quát về tính tan của các hợp chất trong các dung môi. Tính tan của những hợp chất vô cơ đơn giản có thể xem ở các tài liệu tham khảo, ở đây chỉ thảo luận về tính tan của các phức chất.

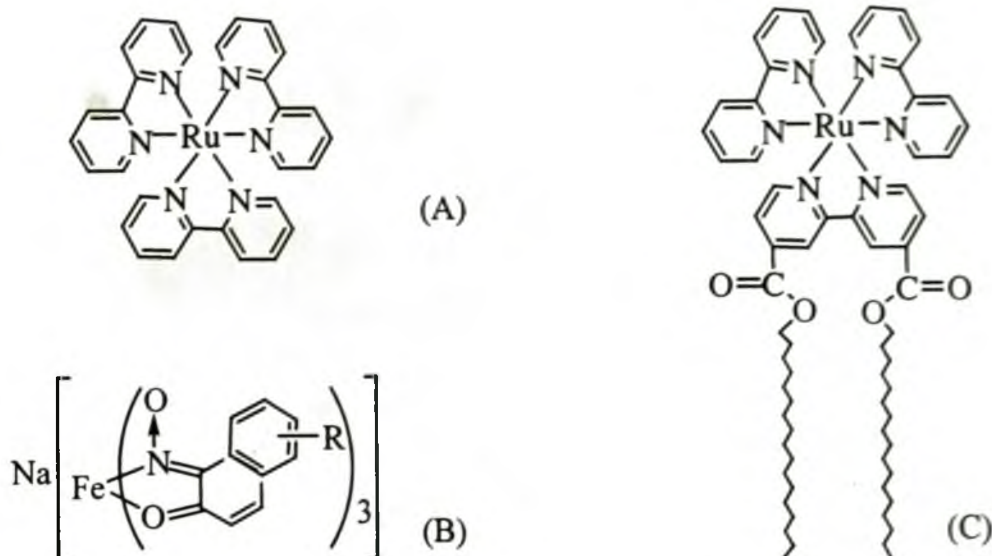
Yếu tố cơ bản xác định độ tan của một chất là mối tương quan về lực giữa các phân tử của chính nó và lực giữa phân tử của nó với phân tử dung môi. Thực nghiệm cho thấy rằng các chất có lực giữa các phân tử tương tự nhau thì hòa tan được vào nhau. Chẳng hạn, các hợp chất ion (như muối, kiềm...) hoặc phân cực mạnh (như HCl, HBr...) thì tan trong dung môi phân cực (như nước, axit sunfuric nguyên chất...) mà không tan trong các dung môi không phân cực (như hidrocacbon...). Mặt khác, các chất không phân cực hoặc ít phân cực như dầu, mỡ, cacbon disunfua, tinh thể iot lại tan trong các dung môi không phân cực (như etxăng, benzen, ete...) mà không tan trong nước. Từ đây, ta có thể hiểu được câu ngạn ngữ từ lâu đã được rút ra từ thực nghiệm : "*Giống nhau thì tan vào nhau*".

Qui tắc này cũng chi phối tính tan của phức chất trong dung môi nước và dung môi không nước.

Những chất tan tốt trong nước được gọi là ***ưa nước*** (hydrophilic). Những chất tan tốt trong dầu mỡ được gọi là ***ưa dầu mỡ*** (lipophilic). Một chất tan tốt trong nước (ưa nước) thì thường không tan trong dầu mỡ (***kị dầu mỡ***). Một chất tan tốt trong dầu mỡ (ưa dầu mỡ) thì thường không tan trong nước (***kị nước***).

Những nhóm mang liên kết ion hoặc phân cực mạnh và tạo liên kết hiđro với nước là những *nhóm ưa nước*, những nhóm không phân cực (như các gốc hiđrocacbon) là những *nhóm ưa dầu mỡ* (kị nước).

Độ tan của phức chất được xác định bởi *quan hệ giữa các nhóm ưa nước* và *nhóm kị nước* trong thành phần của chúng. Nói một cách đơn giản, nếu trong thành phần của phức chất các nhóm ưa nước chiếm ưu thế hơn các nhóm kị nước thì phức tan được trong nước. Nếu trong thành phần của phức chất, các nhóm kị nước chiếm ưu thế hơn các nhóm ưa nước, thì phức chất không tan được trong các dung môi hữu cơ không phân cực. Dưới đây là ví dụ minh họa:



A tan tốt trong nước, kém tan trong dung môi không phân cực.

B tan ít trong nước khi không có nhóm thế (nhóm R = H), khi R là các nhóm có khả năng tạo liên kết hiđro với nước như OH, NH_2, COOH thì độ tan trong nước của phức tăng lên.

C không tan trong nước, tan trong cloroform (do các gốc hiđrocacbon kị nước khá lớn).

Khi tổng hợp và nghiên cứu các phức monoamin của platin(II) $K[PtAmCl_3]$ chúng tôi nhận thấy khả năng tan trong nước của chúng giảm khi gốc hiđrocacbon của amin lớn dần. Chẳng hạn khi Am = NH_3, $MeNH_2$ thì phức tan tốt trong H_2O, rất ít tan trong EtOH. Khi Am = Py, Ph–NH_2, $C_5H_{10}NH$, OC_4H_8NH, C_9H_7N thì các phức tương ứng hòa tan được trong hỗn hợp rượu-nước.

Đối với dãy phức của Pt(II) chứa olephin khi đưa các olephin lớn vào cầu phối trí chúng tôi cũng nhận thấy độ tan trong nước giảm mạnh, độ tan trong dung môi hữu cơ tăng lên. Ví dụ: $K[Pt(Ole)Cl_3]$: Ole = C_2H_4 tan tốt trong nước, 1 mmol tan

trong 8 ml EtOH : H_2O 1 : 1, Ole = CH_2=CH-CH_2-Ar (Ar = 3,4-$CH_2O_2C_6H_3$, 3,4-$(CH_3O)_2C_6H_3$) rất ít tan trong nước, 1 mmol của mỗi chất tan trong 18 ml EtOH - H_2O 1 : 1 ở nhiệt độ phòng.

Khác với các phức điện li vừa nêu, các phức trung hoà loại [$PtCl_2$AmAm'] hoặc [$PtCl_2$Am(Olephin)] hầu như không tan trong nước rất ít tan trong hỗn hợp rượu-nước, nhưng tan tốt trong etanol, axeton, axetonitril...

Khi thay K ở cầu ngoại bằng các ion hữu cơ kích thước lớn hơn thì độ tan trong nước giảm. Chính vì vậy khi điều chế các phức kali monoamintricloroplatinat (II) chúng tôi thường phải chọn lựa giá trị pH sao cho không tạo ra nhiều ion $[AmH]^+$ để tránh kết tủa [AmH] [$PtAmCl_3$].

Những hiểu biết về tính tan của phức chất sẽ giúp lựa chọn dung môi không những trong giai đoạn thực hiện phản ứng, trong giai đoạn tách lấy sản phẩm mà cả trong giai đoạn tinh chế phức chất.

Phức chất thường được tinh chế bằng phương pháp kết tinh lại. Dung môi để kết tinh phải ít hoà tan phức chất ở nhiệt độ thường nhưng hoà tan tốt phức chất ở nhiệt độ sôi và không phản ứng với phức chất. Có nhiều trường hợp phải phối hợp 2 hay 3 dung môi theo các tỉ lệ khác nhau mới tạo được môi trường thích hợp cho việc kết tinh phức chất.

Để kết tinh lại phức chất, người ta hoà tan bão hoà phức chất ở nhiệt độ sôi hoặc gần sôi của dung môi, nếu thấy có tạp chất không tan thì lọc nóng để loại bỏ. Để yên dung dịch cho nguội đến nhiệt độ phòng, nếu thấy tinh thể tách ra ít thì làm lạnh bằng nước đá. Lọc lấy tinh thể, rửa trên phễu lọc bằng những lượng nhỏ dung môi dễ bay hơi không hoà tan phức chất mà hoà tan dung môi đã dùng để kết tinh.

2.5.6. Tổng hợp phức chất trong dung môi khác nước

Khi thực hiện phản ứng giữa muối kim loại với các phối tử tan được trong nước, người ta thường dùng nước làm dung môi. Đối với các phối tử hữu cơ ít phân cực người ta thường sử dụng dung môi là hỗn hợp ancol-nước, axeton-nước, tetrahiđro-furan - nước,... Đimetylsunfoxit, dimetylfomamit cũng thường được sử dụng vì chúng vừa hoà tan tốt nhiều loại chất hữu cơ lại hoà tan được nhiều muối vô cơ.

Phản ứng tạo phức còn được tiến hành trong dung môi hữu cơ ít phân cực như điclometan, clorofom, benzen,... Các muối kim loại thường không tan trong các dung môi hữu cơ đó. Để tạo ra hệ đồng thể, người ta thường chuyển các ion kim loại thành ***phức dung môi***, chẳng hạn $[M(dmso)_6]X_n$, $[M(dmf)_6]X_n$ (X là các anion vô cơ). Tuy phức dung môi là các phức điện li nhưng phần hữu cơ trong chúng khá nhiều nên chúng không những tan trong chính dung môi tạo phức mà còn tan được trong nhiều

dung môi hữu cơ khác. Vì vậy chúng được dùng làm chất đầu để tổng hợp các phức chất trong dung môi khác nước.

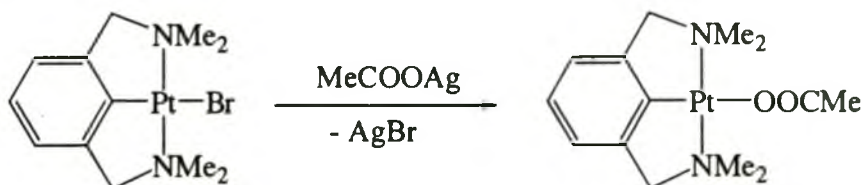
Khi tổng hợp phức chất trong dung dịch nước, người ta thường thu xếp sao cho phức chất tách ra ở dạng kết tủa còn sản phẩm phụ thì tan trong nước. Trong dung môi khác nước thì ngược lại: thường thì sản phẩm phụ ít tan tách thành kết tủa, còn phức chất cần tổng hợp thì tan trong dung môi đã chọn.

Một phương pháp thường dùng để thực hiện phản ứng trao đổi ion là cho phức chứa halogenua phản ứng với muối bạc chứa anion cần đưa vào cầu phối trí trong dung môi khó tạo phức (dung môi ít khả năng *cho*). Do bạc halogenua kết tủa, dung môi không tạo được phức đủ bền nên phản ứng xảy ra theo sơ đồ sau:



$$L_nM{-}X + AgY \rightarrow L_nM{-}Y + AgX$$

Thí dụ:

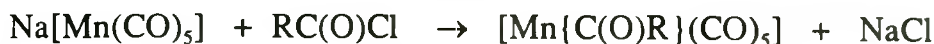


Nếu như trong môi trường nước việc tách phối tử halogen thường chỉ dựa vào việc kết tủa bạc halogenua thì trong các dung môi hữu cơ không phân cực có thể tách được phối tử halogen dưới dạng muối của nhiều kim loại khác nhau. Điều đó mở ra khả năng thay thế halogen trong cầu phối trí bằng các phối tử hữu cơ rất đa dạng. Chính vì vậy phản ứng trao đổi theo kiểu tạo ra muối vô cơ ít tan trong dung môi hữu cơ thường được sử dụng trong tổng hợp phức cơ kim. Thí dụ, trong các dung môi như THF, điclometan, đietyl ete, 1,2-đimetoxietan,... người ta đã tổng hợp một số phức chất theo các sơ đồ phản ứng sau:



$$Na[M(CO)_2Cp] + RX \rightarrow [MR(CO)_2Cp] + NaX$$

Với M = Fe, Ru; R = n-C_6H_{13} ÷ n-$C_{12}H_{25}$; X = Cl, Br



$$Na[Mn(CO)_5] + RC(O)Cl \rightarrow [Mn\{C(O)R\}(CO)_5] + NaCl$$



$$[TiCl_2Cp_2] + ClMg(CH_2)_3CH{=}CH_2 \rightarrow [TiCl\{(CH_2)_3CH{=}CH_2\}Cp_2] + MgCl_2$$



$$[PtCl_2(SMe_2)_2] + 2PhLi \rightarrow [PtPh_2(SMe_2)_2] + 2LiCl$$



$$2Na[Ru(CO)_2Cp] + I(CH_2)_nI \rightarrow [CpRu(CO)_2(CH_2)_nRu(CO)_2Cp] + 2NaI$$

Ở những phức 2 nhân này $(CH_2)_n$ (n = 2 ÷ 10) đóng vai trò cầu nối giữa 2 nguyên tử kim loại.

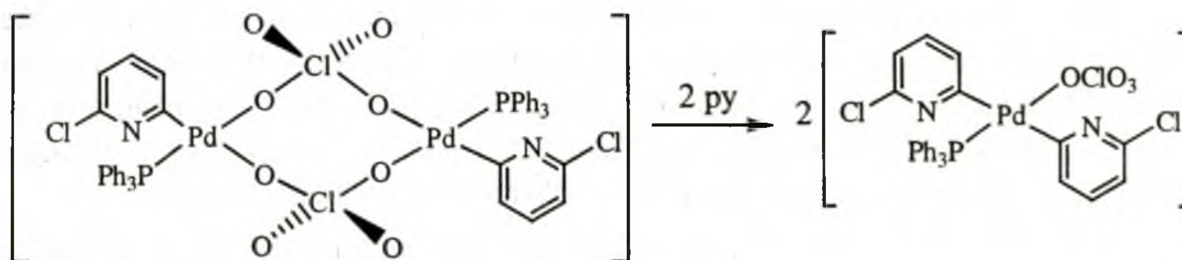
Như đã biết, các anion như ClO_4^-, BF_4^-, $CF_3SO_3^-$,... rất khó phối trí với kim loại (phối tử "kém cho") , nhất là với kim loại chuyển tiếp. Trước kia chúng thường được

gọi là các anion "không phối trí". Thế nhưng ngay từ những năm 1970, nhờ sử dụng những dung môi hữu cơ thích hợp người ta đã tổng hợp được các phức chứa các phối tử loại "không phối trí" đó. Dựa trên các dữ kiện về phổ IR và phổ NMR đối với phức chất loại $[MX(CO)_3Cp]$ với M = Mo, W, người ta đã nhận thấy khả năng "cho" của phối tử được sắp xếp theo dãy sau:



$FAsF_5^-$, $FSbF_5^-$, $FPF_5^- < FBF_3^- < OSO_2F^- < OSO_2CF_3^- < OClO_3^- < OTeF_5^- < OReO_3^- << Cl^-$

Có thể nêu một số thí dụ về sử dụng dung môi hữu cơ trong tổng hợp phức chất với các phối tử "cho" như sau: Cho $[PdCl_2(dppe)]$ phản ứng với $AgClO_4$ trong THF, metanol,... (kí hiệu Solv), sau khi tách bỏ kết tủa AgCl người ta không thu được $[Pd(Solv)_2(dppe)]^{2+}$ mà đã thu được phức $[Pd(OClO_3)_2(dppe)]$; phản ứng của $[PdCl(L)(PPh_3)_2]$, trong đó L = 2-(6-clopyridyl), với AgX (X = BF_4, ClO_4, PF_6) trong diclometan/benzen người ta đã thu được phức 2 nhân, cho phức 2 nhân đó tác dụng với pyridin người ta thu được phức đơn nhân chứa phối tử "kém cho", chẳng hạn:



Dung môi khác nước không hoà tan trong nước và có khả năng phối trí còn được ứng dụng để chiết kim loại từ dung dịch nước trong phương pháp chiết trắc quang, hoặc phương pháp tách các nguyên tố đất hiếm [53, 123, 124, 130].

Như vậy có thể thấy rằng dung môi khác nước ngày càng được sử dụng rộng rãi trong tổng hợp phức chất và chúng giúp tạo ra các phương pháp tổng hợp mới mẻ dẫn tới các loại phức chất mà trong môi trường nước không thể tổng hợp được.

Những điều trình bày trên cho thấy tầm quan trọng của việc hiểu biết sâu về dung môi đối với người nghiên cứu phức chất.

Chương 3

PHƯƠNG PHÁP XÁC ĐỊNH THÀNH PHẦN CỦA PHỨC CHẤT

Vào cuối thế kỉ XIX nhà hóa học trẻ người Thụy Sĩ Alfred Werner (Vecne, 1866-1919, giải thưởng Nobel năm 1913) bắt đầu sự nghiệp nghiên cứu phức chất của mình từ các amoniacat kim loại với thành phần khác nhau, chẳng hạn: $CoCl_3.4NH_3$, $CoCl_3.5NH_3$, $CoCl_3.6NH_3$ ... Thành công rực rỡ của thuyết phối trí Vecne chính là đã giúp đưa ra được những công thức cấu tạo và cấu trúc phù hợp với thành phần và tính chất của các hợp chất mà thời đó người ta không biểu diễn được theo quan niệm về hóa trị thông thường.

Phương pháp chủ yếu mà Vecne sử dụng để nghiên cứu thành phần và công thức của phức chất là phương pháp hóa học: phân tích nguyên tố, thực hiện các phản ứng xác định các phối tử, thực hiện việc tổng hợp các phức chất đồng phân theo dự đoán. Lúc bấy giờ thuyết điện li của Areniuyt đã ra đời và Vecne cũng đã sử dụng phương pháp đo độ dẫn điện để minh chứng cho những công thức của mình.

Ngày nay mặc dù chúng ta có trong tay những phương pháp hiện đại để nghiên cứu cấu trúc của phức chất nhưng những phương pháp tương tự như Vecne đã sử dụng vẫn có ý nghĩa quan trọng..Chương này sẽ giới thiệu một số phương pháp hóa học và hóa lí thường dùng trong việc xác định thành phần và công thức cấu tạo của phức chất. Các phương pháp vật lí hiện đại sẽ được giới thiệu ở các chương tiếp theo.

3.1. PHƯƠNG PHÁP HOÁ HỌC

3.1.1. Xác định hàm lượng nguyên tố

Để xác định hàm lượng các nguyên tố có trong hợp chất phức chất cần tiến hành phân tích định lượng. Phân tích định lượng sẽ cho biết tỉ lệ phần trăm (%) về khối lượng hoặc tỉ số nguyên tử của các nguyên tố có trong hợp chất phức chất. Để đạt được yêu cầu đó người ta thường dùng các phản ứng hóa học để chuyển các nguyên tố trong phức chất thành các chất vô cơ đơn giản như kim loại, ion kim loại, oxit kim loại, muối, N_2, CO_2, H_2O hoặc một hợp chất đặc trưng rồi định lượng các sản phẩm đó bằng phương pháp trọng lượng, phương pháp thể tích, phương pháp chuẩn độ hoặc các phương pháp hiện đại như phổ hấp thụ nguyên tử, sắc kí khí, ... Phân tích định lượng thường được tiến hành ở các phòng thí nghiệm chuyên biệt với các thiết bị máy móc chuyên dụng. Tuy nhiên có một số trường hợp tiến hành được ở những phòng thí nghiệm thông thường, sau đây là một số ví dụ.

a. Xác định hàm lượng platin trong phức chất theo phương pháp trọng lượng

Phương pháp truyền thống xác định hàm lượng platin trong phức chất là phương pháp trọng lượng [52]. Phức chất được phân huỷ bằng H_2SO_4 rồi nung ở nhiệt độ cao để đuổi hết các thành phần khác chỉ giữ lại Pt hoặc Pt + K_2SO_4 là dạng cân thích hợp.

Thực nghiệm: Nung chén thạch anh ở 800°C trong vòng 2 giờ. Để nguội lò đến dưới 100°C. Lấy chén ra và làm nguội trong bình làm khô đến nhiệt độ phòng. Cân ghi khối lượng m_1. Cho vào chén 50 - 60 mg phức chất nghiên cứu đã được làm mất nước ẩm. Cân, ghi khối lượng m_2. Nhỏ 2 - 3 giọt dung dịch axit H_2SO_4 25% cho thấm đều lượng hóa chất trong chén rồi đun nhẹ trên bếp điện. Một lúc sau có khói trắng bay lên và phức bị oxi hóa thành màu đen. Để nguội chén và thêm tiếp axit. Lặp lại nhiều lần cho đến khi phức chất bị oxi hóa hoàn toàn. Cho chén vào lò, nung ở 800°C trong 2 giờ. Để nguội lò đến dưới 100°C. Lấy chén ra tiếp tục làm nguội trong bình làm khô đến nhiệt độ phòng. Cân, ghi khối lượng m_3. Hàm lượng Pt được tính theo công thức:

$$\%\,Pt = \frac{m_3 - m_1}{m_2 - m_1} \cdot 100\,\%$$

Nếu trong phức chất nghiên cứu có chứa cả K thì khối lượng m_3 - m_1 là của Pt và K_2SO_4 tạo ra. Khi đó có thể tính hàm lượng Pt + γK_2SO_4 (γ là số phân tử K_2SO_4 tạo ra từ 1 phân tử phức chất) theo công thức không hiệu đính lượng SO_4 :

$$\%\,(\,Pt + \gamma K_2SO_4\,) = \frac{m_3 - m_1}{m_2 - m_1} \cdot 100\,\%$$

Tuy nhiên vì lượng K_2SO_4 là do K có trong mẫu kết hợp với SO_4 đưa từ ngoài vào nên người ta thường cộng thêm lượng SO_4 tính theo lí thuyết (m_4) vào lượng cân ban đầu và tính hàm lượng của Pt + γK_2SO_4 theo công thức sau:

$$\%\,(\,Pt + \gamma K_2SO_4\,) = \frac{m_3 - m_1}{m_2 - m_1 + m_4} \cdot 100\,\%$$

Ta hãy so sánh kết quả tính theo 2 cách trên đối với một vài phức chất:

Phức chất	Chỉ tiêu phân tích	Lượng SO_4 cần hiệu đính, g/mol phức chất	Tính không hiệu đính SO_4, %	Tính có hiệu đính SO_4, %
$K[PtCl_3(C_9H_7N)]$	Pt + 1/2K_2SO_4	48	60,06	54,49
$K_2[PtCl_4]$	Pt + K_2SO_4	96	88,92	72,21
$K_2[PtF_4]$	Pt + K_2SO_4	96	105,73	82,92

Bảng trên cho thấy nếu không hiệu đính lượng SO_4 đưa từ ngoài vào thì sẽ gặp những trường hợp dẫn tới những số liệu bất hợp lí (>100%).

b. Xác định hàm lượng các nguyên tố đất hiếm trong phức chất

Hàm lượng các nguyên tố đất hiếm (NTĐH, Ln^{3+}) thường được xác định bằng phương pháp chuẩn độ complexon với dung dịch chuẩn EDTA hoặc DTPA, chất chỉ thị arsenazo III [53, 123, 124].

Khi dùng dung dịch chuẩn EDTA, các Ln^{3+} được chuẩn độ ở pH 5,0 - 5,5. Khi chuẩn độ bằng dung dịch chuẩn DTPA, các NTĐH nhóm nhẹ được chuẩn độ ở pH 4,2; nhóm trung gian ở pH 4,0 và nhóm nặng ở pH 3,8; dùng dung dịch đệm natri axetat. Tại điểm tương đương chất chỉ thị chuyển màu từ xanh biển (màu của phức chất tạo thành từ chất chỉ thị với Ln^{3+}) sang đỏ nho (màu của chỉ thị ở dạng tự do).

Thực nghiệm: Nung lượng cân m (mg) phức chất (khoảng 50 mg) ở 800 - 900°C trong thời gian 1h để phân hủy phức chất thành oxit của kim loại tương ứng. Hòa tan oxit bằng dung dịch HCl 1 : 1, cô cạn đuổi axit dư rồi chuyển vào bình định mức 50 ml, pha loãng bằng nước cất đến vạch mức. Lấy 10 ml dung dịch mẫu, tiến hành chuẩn độ theo cách đã nêu ở trên. Hàm lượng Ln (%) được tính từ thể tích (V, ml) và nồng độ (C, mol/l) của dung dịch EDTA tiêu tốn trong phép chuẩn độ theo công thức sau:

$$\% \, Ln = \frac{C.V.50.A_{Ln}}{10.m}.100(\%)$$

C - nồng độ mol của dung dịch EDTA; V - thể tích dung dịch EDTA đã tiêu tốn khi chuẩn độ mẫu, ml; A_{Ln} khối lượng mol nguyên tử của NTĐH tương ứng.

Sau khi phân tích định lượng, người ta thường lập bảng so sánh kết quả tìm được (thực nghiệm) với kết quả tính theo công thức đề nghị (lí thuyết). Nếu sai lệch nằm trong giới hạn cho phép (tuỳ thuộc phương pháp phân tích đã sử dụng) thì có thể tin rằng công thức đề nghị là phù hợp với thực tế. Ví dụ kết qủa xác định hàm lượng nguyên tố một số phức chứa platin mà chúng tôi tổng hợp được dẫn ra ở bảng 3.1.

Bảng 3.1. Kết qủa xác định hàm lượng nguyên tố một số phức chứa platin

Phức chất	Hàm lượng (%)									
	Pt		N		Cl		C		H	
	tính	tìm	tính	tìm	tính	tìm	tính	tìm	tính	tìm
$K[Pt(C_9H_7N)Cl_3]$	(*)	(**)	2,98	3,23	22,68	21,98				
$[Pt(C_9H_7N)(CH_3NH_2)Cl_2]$	45,77	46,00	6,57	7,22			28,17	28,44	2,82	2,65
$[Pt(C_9H_7N)((CH_3)_2NH)Cl_2]$	44,30	44,21	6,36	6,53			30,00	30,14	3,18	3,35
$[Pt(C_9H_7N)(C_2H_5NH_2)Cl_2]$	44,30	44,73	6,36	6,78			30,00	30,26	3,18	3,29
$[Pt(C_9H_7N)((C_2H_5)_3N)Cl_2]$	39,31	40,12								

Pt + K_2SO_4: (*) 54,49, (**) 53,60

3.1.2. Xác định hàm lượng nước kết tinh

Đối với phức chất tách ra từ môi trường có nước, người ta thường hong khô hoặc sấy nhẹ (khoảng 50°C) để loại nước ẩm, tuy nhiên nước kết tinh thì đa số trường hợp chưa bị loại ở nhiệt độ đó.

Nhiệt độ của phản ứng tách nước kết tinh (xem mục 3.3.2, phản ứng đehiđrat hóa) phụ thuộc vào nhiều yếu tố: bản chất ion trung tâm, bản chất phối tử, bản chất ion cầu ngoại. Sự phân tích nhiệt một cách hệ thống các loại phức chất cho phép rút ra nhận xét: phản ứng tách nước kết tinh diễn ra trong khoảng khá rộng, 40 ÷ 150°C. Mặt khác, hàm lượng nước kết tinh xác định được dựa vào giản đồ phân tích nhiệt (mục 3.3.2) thường có độ chính xác không cao. Vì vậy để xác định được chính xác hàm lượng nước kết tinh trong phức chất, người ta thường phối hợp 2 phương pháp: đầu tiên ghi giản đồ phân tích nhiệt, sau đó tiến hành xác định hàm lượng nước kết tinh theo phương pháp trọng lượng.

Dựa trên giản đồ phân tích nhiệt người ta xác định được nhiệt độ xảy ra phản ứng tách nước kết tinh của phức chất nghiên cứu. Từ đó tiến hành xác định hàm lượng nước kết tinh theo phương pháp trọng lượng ở nhiệt độ tách nước kết tinh mà kết quả phân tích nhiệt thu được. Ví dụ, dựa trên giản đồ phân tích nhiệt của phức chất sắt fomiat (kí hiệu FeF1) (hình 3.6, mục 3.3.2) ta xác định được sự tách nước kết tinh bắt đầu xảy ra từ 70°C, mạnh nhất ở 88,5°C kết thúc ở 121°C . Vì vậy có thể xác định hàm lượng nước kết tinh trong phức chất trên theo phương pháp trọng lượng bằng cách sấy ở nhiệt độ khoảng 105-115°C theo cách thức dưới đây.

Cân chén đã sấy khô ở 50 - 55°C, ghi khối lượng m_1. Cho vào chén 70 mg - 100 mg phức nghiên cứu và sấy ở nhiệt độ 50 - 55°C để làm mất nước ẩm. Sau khoảng 2 - 3 giờ, làm nguội chén trong bình làm khô đến nhiệt độ phòng và cân. Lặp lại nhiều lần đến khối lượng không đổi, ghi m_2. Tiếp tục sấy hóa chất ở nhiệt độ 105 - 115°C trong khoảng 3 giờ. Làm nguội chén trong bình làm khô đến nhiệt độ phòng và cân. Tiến hành sấy tiếp và cân nhiều lần đến khối lượng không đổi, ghi m_3.

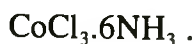
Hàm lượng nước kết tinh được tính theo công thức:

$$\%\ H_2O\ k.t = \frac{m_2 - m_3}{m_2 - m_1} \cdot 100\%$$

3.1.3. Định tính ion bằng phản ứng đặc trưng

Để xác định xem trong thành phần của phức chất nghiên cứu có mặt ion đơn giản, ion phức... hay không người ta có thể tiến hành phản ứng trao đổi giữa phức chất nghiên cứu với các thuốc thử đặc trưng.

Chính Vecne đã dùng phản ứng với $AgNO_3$ để phân biệt Cl cầu ngoại và Cl cầu nội ở các amoniacat mà thời đó được ghi bởi công thức $CoCl_3.4NH_3$, $CoCl_3.5NH_3$,

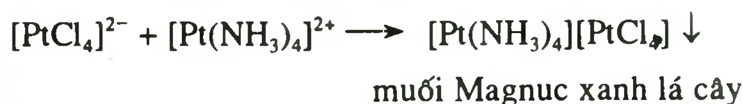


$CoCl_3.6NH_3$.

Các ion đơn giản như NH_4^+, K^+, Na^+, X^- (X là các halogen), SO_4^{2-} ... ở cầu ngoại, thường được nhận biết bằng các phản ứng định tính quen thuộc. Ví dụ: để kiểm tra sự có mặt của ion K^+ trong thành phần phức chất người ta cho dung dịch phức chất phản ứng với natri hiđrotactrat $NaHC_4H_4O_6$. Nếu từ dung dịch phản ứng xuất hiện kết tủa trắng, kết tủa này lại tan trong nước nóng, trong dung dịch axit và trong dung dịch kiềm, thì như vậy trong dung dịch phức chất nghiên cứu có mặt ion K^+. Còn để kiểm tra sự có mặt của ion SO_4^{2-}, người ta dùng phản ứng với ion Ba^{2+}.

Đối với một số ion phức người ta cũng có những phản ứng đặc trưng để nhận biết chúng. Ví dụ:

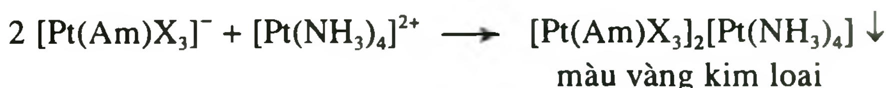
- Nhận biết ion $[PtCl_4]^{2-}$ bằng ion $[Pt(NH_3)_4]^{2+}$ và ngược lại nhờ phản ứng tạo kết tủa hình kim màu xanh lá cây (gọi là muối Magnuc):



$$[PtCl_4]^{2-} + [Pt(NH_3)_4]^{2+} \longrightarrow [Pt(NH_3)_4][PtCl_4] \downarrow$$

muối Magnuc xanh lá cây

- Nhận ra phức chất monoamin của Pt dạng $M[Pt(Am)X_3]$ (ở đây X là Cl, Br, I, Am là amin các loại) nhờ kết tủa màu vàng kim loại khi phản ứng với ion phức tetraammin:



$$2\,[Pt(Am)X_3]^- + [Pt(NH_3)_4]^{2+} \longrightarrow [Pt(Am)X_3]_2[Pt(NH_3)_4] \downarrow$$

màu vàng kim loại

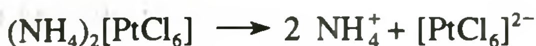
Dựa và phương pháp điều chế, phối hợp kết quả phân tích nguyên tố với những phản ứng đặc trưng, người ta có thể xác định được công thức cấu tạo của những phức chất đơn giản. Ví dụ: sau khi xác định được thành phần tổng cộng của phức chất nghiên cứu là $CoCl_3.5NH_3.\ H_2O$, người ta đo pH dung dich nước của nó và nhận thấy dung dịch có môi trường axit yếu. Điều đó chứng tỏ trong dung dịch không có amoniac tự do, cả 5 phân tử amoniac đều liên kết phối trí với ion trung tâm Co(III). Cho dung dịch phức chất phản ứng với dung dịch Na_2CO_3 không thấy kết tủa xuất hiện, nghĩa là trong dung dịch phức chất không tồn tại ion Co^{3+} tự do (chính xác là không tồn tại ion hiđrat $[Co(H_2O)_6]^{3+}$). Khi cho dung dịch phức chất phản ứng với dung dịch $AgNO_3$, khối lượng AgCl kết tủa tương ứng với 3 nguyên tử clo có trong thành phần của phức chất, nghĩa là tất cả 3 ion clo đều nằm ở cầu ngoại. Trên cơ sở của các kết quả nhận được, người ta đề nghị công thức cấu tạo của phức chất là $[Co(NH_3)_5(H_2O)]Cl_3$.

3.2. PHƯƠNG PHÁP ĐO ĐỘ DẪN ĐIỆN CỦA DUNG DỊCH PHỨC CHẤT [7, 9]

3.2.1. Độ dẫn điện phân tử

Giống như các hợp chất vô cơ đơn giản, các phức chất gồm ion phức và ion cầu

ngoại cũng phân li trong dung dịch thành các ion, ví dụ:



$$(NH_4)_2[PtCl_6] \longrightarrow 2\ NH_4^+ + [PtCl_6]^{2-}$$



$$[Co(NH_3)_6](NO_3)_3 \longrightarrow [Co(NH_3)_6]^{3+} + 3\ NO_3^-$$

Các phức chất đó cũng là những chất điện li mạnh và dung dịch của chúng cũng tuân theo các định luật như dung dịch của các muối điện li đơn giản. Trong dung dịch loãng, sự phân li của các hợp chất phức chất thành ion phức và các ion cầu ngoại cũng xảy ra hoàn toàn và tức thời.

Độ dẫn điện của dung dịch loãng của các chất điện li phụ thuộc vào tính linh động của các ion mà chúng phân li ra. Tính linh động của các ion phức lớn và các ion hóa trị một như K^+, NH_4^+, NO_3^-, NO_2^-, Cl^-, Br^-... thường có mặt ở cầu ngoại của phức chất là gần như nhau. Vì vậy dung dịch với nồng độ như nhau của những phức chất phân li ra cùng số ion sẽ có độ dẫn điện phân tử gần như nhau.

Độ dẫn điện của dung dịch chứa một mol hợp chất phức chất mà toàn bộ thể tích của dung dịch đó nằm giữa hai điện cực song song và cách nhau 1 cm được gọi là ***độ dẫn điện phân tử.***

Độ dẫn điện phân tử được kí hiệu là μ, được tính theo công thức:

$$\mu = \chi\ .\ V.\ 1000\ (\Omega^{-1}.\ cm^2.\ mol^{-1})$$

χ là độ dẫn điện riêng của dung dịch (Ω^{-1}/cm^3); V là thể tích (lít) trong đó hòa tan 1 mol hợp chất phức chất.

3.2.2. Các yếu tố chi phối độ dẫn điện phân tử

Vecne và Miolati đã chỉ ra rằng dung dịch 0,001 M của phức chất điện li thành 2 ion điện tích 1 có độ dẫn điện phân tử vào khoảng 100; phức chất điện li thành 3 ion điện tích 1 - vào khoảng 230-260; phức chất điện li thành 4 ion điện tích 1 - vào khoảng 400; phức chất điện li thành 5 ion điện tích 1 - vào khoảng 500 $\Omega^{-1}.cm^2.mol^{-1}$.

Giá trị độ dẫn điện phân tử của dung dịch một số phức chất thu được từ thực nghiệm được liệt kê ở bảng 3.2. Từ bảng 3.2 ta thấy trong trường hợp chung, giá trị độ dẫn điện phân tử của các phức chất cùng một loại, điện li thành cùng một số ion ít phụ thuộc vào thành phần và cấu trúc của ion phức cũng như bản chất của ion cầu ngoại điện tích một. Tuy nhiên có một số giá trị có sai lệch so với giá trị thiết lập một cách kinh nghiệm dựa trên tổng số ion ở trên là do độ dẫn điện phân tử của dung dịch phức chất còn bị ảnh hưởng của một vài yếu tố khác nữa như điện tích, kích thước ion cầu ngoại, bản chất ion trung tâm, bản chất của phối tử, điện tích của ion phức và cấu trúc của phức chất.

Ví dụ: Phức chất $[Pt(OH)_2(NH_3)_4]SO_4$ (số 9 trong bảng 3.2) phân li trong dung dịch thành 2 ion, nhưng giá trị độ dẫn điện phân tử của các dung dịch phức chất ở độ

loãng cao (V = 500 hay 1000 *l*/mol) lại gần với giá trị độ dẫn điện phân tử đặc trưng cho chất điện li thành 3 ion. Sự sai lệch đó là do ion cầu ngoại của phức chất đó là SO_4^{2-} mang điện tích -2 nên độ dẫn điện của nó lớn hơn hẳn độ dẫn điện của ion mang điện tích 1.

Bảng 3.2. Sự phụ thuộc của độ dẫn điện phân tử (μ,Ω^{-1}.cm^2.mol^{-1}) của dung dịch phức chất vào độ loãng (V, *l*/mol)

Số thứ tự	Công thức phức chất	μ khi 1 mol chất pha loãng ở thể tích V					
		125	250	500	1000	2000	4000
Chất điện li thành 5 ion							
1	$K[Fe(CN)_6]$	-	477	520	558	-	-
2	$[Pt(NH_3)_6]Cl_4$	-	433	458	528	-	-
Chất điện li thành 4 ion							
3	$[Co(NH_3)_6]Cl_3$	343	378	401	426	442	-
4	$[Co(H_2O)(NH_3)_5]Cl_3$	330	354	381	393	410	-
5	$AlCl_3$	342	371	393	413	-	-
Chất điện li thành 3 ion							
6	$[PtCl_2(NH_3)_4]Cl_2$	-	-	-	228,9	240,6	-
7	$[PtCl_2(NH_3)_4](NO_3)_2$	-	-	222	233,8	243,7	-
8	$[Pt(OH)_2(NH_3)_4]Br_2$	204,7	217,4	226,5	235,5	-	-
9	$[Pt(OH)_2(NH_3)_4]SO_4$	134,4	162,4	181,6	196,5	-	-
10	$(NH_4)_2[PtCl_6]$	240	248	254	258	-	-
11	$NaH[PtCl_6]$	-		511	517	-	-
Chất điện li thành 2 ion							
12	$[PtCl(NH_3)_3]Cl$	-	101	107,5	115,8	-	-
13	$K[Pt(NH_3)Cl_3]$	96,6	101,3	103,3	106,8	111,2	-
14	$[Co(NO_2)_2(NH_3)_3Py]Cl$	-	-	-	91,7	102,1	114
Chất không điện li thành ion							
15	$[Co(NO_2)_3(NH_3)_3]$	-	-	-	-	9,36	-
16	$[Pt(NH_3Br)_2Br_2]$	-	-	-	-	5,36	-
17	$[PtClOH(NH_3NO_2)_2]$	-	-	-	-	1,35	-

Đối với các phức chất mà *cầu ngoại chứa ion hiđro*, giá trị độ dẫn điện phân tử của chúng cao bất thường (số 11 trong bảng 3.2). Điều đó được giải thích bởi tính linh động đặc biệt cao của các ion hiđro có kích thước rất nhỏ.

Phản ứng thay thế phối tử và *phản ứng axit - bazơ* của phối tử trong cầu nội phức chất cũng ảnh hưởng đến giá trị độ dẫn điện phân tử của nhiều phức chất. Chẳng hạn, khi mới pha, giá trị độ dẫn điện phân tử của dung dịch phức chất $[PtCl_4(NH_3)_2]$ là tương ứng với chất không điện li, nhưng giá trị đó tăng dần theo thời gian. Điều đó là do trong dung dịch đã xảy ra các quá trình sau đây:

1) Các phối tử clo ảnh hưởng *trans* mạnh hơn amoniac nên hai phối tử clo ở vị trí *trans* với hai phối tử clo khác đã bị thay thế bởi các phân tử nước:



$$[PtCl_4(NH_3)_2] + 2\ H_2O \longrightarrow [Pt(ClH_2O)_2(NH_3)_2]^{2+} + 2\ Cl^-$$

2) Sự tách proton từ phân tử nước phối trí:



$$[Pt(ClH_2O)_2(NH_3)_2]^{2+} + 2\ H_2O \longrightarrow [Pt\{Cl(OH)\}_2(NH_3)_2] + 2\ H_3O^+$$

Cấu trúc hình học cũng ảnh hưởng đến độ dẫn điện phân tử của các đồng phân. Điều đó thể hiện đặc biệt rõ ở loại phức chất điaxiđođiaminplatin (II), $[PtX_2A_2]$, ở đây X là Cl, Br và NO_2, A là NH_3, Py và CH_3NH_2... Đối với các phức chất loại này, khi mới pha dung dịch, giá trị độ dẫn điện phân tử của đồng phân *cis* thường nhỏ và tương ứng với độ dẫn điện phân tử của chất không điện li, còn của đồng phân *trans* thường cao hơn đáng kể. Nhưng giá trị độ dẫn điện phân tử của đồng phân *trans* hầu như không thay đổi theo thời gian, còn của đồng phân *cis* thì tăng dần theo thời gian. Nguyên nhân là ở đồng phân *trans*, Cl chịu ảnh hưởng *trans* mạnh của Cl đối diện nên bị thay thế ngay bởi phân tử nước tạo ra cation phức $[Pt(Am)_2Cl(H_2O)]^+$ và anion Cl^-. Ở đồng phân *cis*, đối diện với Cl là NH_3, khi thay NH_3 thành H_2O thì tạo ra phức trung hoà $[Pt(Am)Cl_2(H_2O)]$ nên không làm tăng độ dẫn điện. Nhưng sau đó phức chất aqua này tác dụng với nước (thuỷ phân) thì tạo ra phức anion $[Pt(Am)Cl_2(OH)]^-$ và H_3O^+ nên độ dẫn điện tăng dần. Ngoài ra, quá trình đồng phân hóa trong dung dịch phức chất (đồng phân *cis* chuyển dần thành đồng phân *trans*) cũng làm cho độ dẫn điện của dung dịch phức chất *cis*-điaxiđođiamin platin (II) tăng dần theo thời gian.

Độ dẫn điện phân tử của phức chất chứa các phối tử khép vòng thường nhỏ hơn nhiều và thay đổi chậm hơn theo thời gian so với phức chất chứa phối tử không khép vòng tương ứng. Nguyên nhân là do các phức chất chứa phối tử khép vòng, theo đúng qui luật, bền hơn các phức chất tương tự nhưng không chứa các phối tử khép vòng.

Trong quá trình tổng hợp các phức chất của Pt(II) chúng tôi đã thường xuyên dùng độ dẫn điện phân tử để phân biệt phức điện li và phức trung hoà, một số dữ liệu được dẫn ra ở bảng 3.3.

Bảng 3.3. Độ dẫn điện phân tử của một số phức chất $K[PtCl_3L]$ và $[PtCl_2LL']$, μ, $\Omega^{-1}.cm^2.mol^{-1}$

$K[PtCl_3L]$		$[PtCl_2LL']$					
L	μ	L'	μ	L'	μ	L'	μ
C_9H_7N (Quinolin)	115	CH_3NH_2	28	C_5H_5N	15	$C_6H_5NH_2$	26
OC_4H_8NH (Morpholin)	91	CH_3NH_2	13	C_5H_5N	12	$C_6H_5NH_2$	12
$C_5H_{10}NH$ (Piperiđin)	97	CH_3NH_2		C_5H_5N	11	$C_6H_5NH_2$	13
OC_4H_8NH (Morpholin)	91	CH_3NH_2	13	C_5H_5N	12	$C_6H_5NH_2$	12
$C_{11}H_{14}O_2$ (Metyleugenol)	94	CH_3NH_2	21	C_5H_5N		$C_6H_5NH_2$	
$C_{10}H_{10}O_2$ (Safrole)	95	CH_3NH_2	8	C_5H_5N	16	$C_6H_5NH_2$	14

3.3. PHƯƠNG PHÁP PHÂN TÍCH NHIỆT [54, 55]

3.3.1. Cơ sở lí thuyết phương pháp phân tích nhiệt

a. Khái niệm và thuật ngữ

Đa số các hợp chất phức chất bền vững ở nhiệt độ thường và không bị biến đổi hóa học trong thời gian dài. Chiếu sáng và nung nóng là những biện pháp thường dùng nhất để khơi mào phản ứng hóa học của phức chất rắn

Các phương pháp, nhờ chúng một tham số vật lí nào đó của hệ phụ thuộc vào nhiệt độ được nghiên cứu gọi chung là "**phân tích nhiệt**" (Thermal Analysis, viết tắt là TA, bảng 3.4). Các phương pháp này được áp dụng phổ biến để nghiên cứu các phức chất rắn vì chúng cho phép thu nhận nhiều thông tin quý báu về thành phần và cấu tạo của các phức chất.

Bảng 3.4. Một số dạng của phương pháp phân tích nhiệt

Tham số vật lí	Phép phân tích	Viết tắt
Khối lượng	*Phân tích trọng lượng nhiệt* Thermogravimetry or Thermogravimetry analysis *Phân tích trọng lượng nhiệt vi phân* Differential thermogravimetry analysis	TG hoặc TGA DTG hoặc DTGA
Sự sai khác nhiệt độ	*Phân tích nhiệt vi phân* Differential thermal analysis	DTA
Entanpi	*Quét nhiệt lượng vi phân* Differential scanning calorimetry	DSC

Bảng 3.4. (*tiếp theo*)

Tham số vật lí	Phép phân tích	Viết tắt
Dòng điện	*Dòng kích thích bởi nhiệt* Thermostimulated current	TSC
Sự biến dạng	*Phân tích cơ nhiệt* Thermomechanical analysis	TMA
Sự phát huỳnh quang	*Phân tích huỳnh quang nhiệt* Thermoluminesence	TL

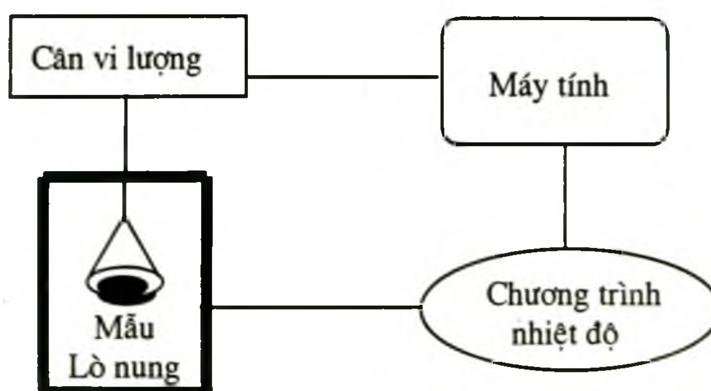
Đối với phức chất thì phương pháp phân tích trọng lượng nhiệt (TG) bao gồm cả phân tích trọng lượng nhiệt vi phân (DTG) và phương pháp phân tích nhiệt vi phân (DTA) là quan trọng hơn cả. Để nghiên cứu sâu hơn, người ta còn phân tích các sản phẩm phân huỷ nhiệt của phức chất bằng cách phối hợp hoặc kết nối phương pháp phân tích nhiệt với các phương pháp khác như ví dụ ở bảng 3.5.

Bảng 3.5. Một số phương pháp đồng thời với phân tích nhiệt

Sản phẩm phân hủy	Phương pháp phân tích đồng thời	Viết tắt
Khí thoát ra	Kết nối máy phân tích nhiệt với máy sắc kí khí Kết nối với máy phổ khối lượng	TG-GC TG-MS
Sản phẩm rắn	Phối hợp với phương pháp phổ hồng ngoại Phối hợp với phương pháp nhiễu xạ tia X	TG-FTIR TA-X ray

b. Phương pháp phân tích trọng lượng nhiệt *(*Thermogravimetry analysis*)*

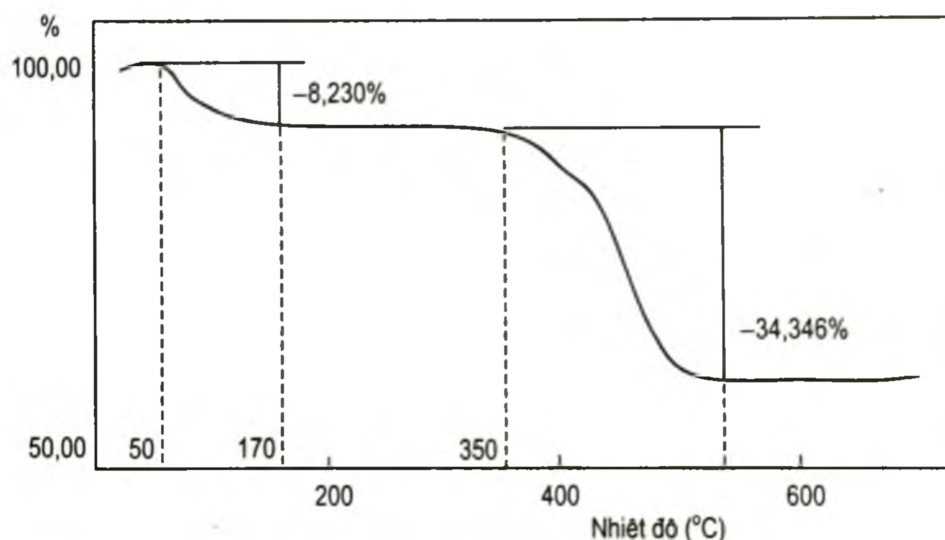
Trong phương pháp "phân tích trọng lượng nhiệt" (TGA), người ta theo dõi sự biến đổi khối lượng của mẫu phân tích theo nhiệt độ nhờ thiết bị gọi là "cân nhiệt" (hình 3.1).



Hình 3.1. Sơ đồ thiết bị cân nhiệt.

Chương trình nhiệt độ, được điều khiển bởi máy tính, cho phép ấn định khoảng nhiệt độ cần theo dõi, tốc độ tăng nhiệt độ trong lò nung. Khi đã biết tốc độ tăng nhiệt độ thì việc theo dõi sự biến đổi của mẫu theo thời gian cũng có giá trị như là theo nhiệt độ. Tuỳ mục đích nghiên cứu mà người ta giữ nguyên không khí trong lò nung hoặc thay vào đó khí nitơ,CO_2,... Khi dùng nitơ hoặc khí hiếm sẽ tránh được những phản ứng oxi hoá bởi oxi không khí.

Cân vi lượng theo dõi sự thay đổi khối lượng và chuyển thành tín hiệu điện để điều khiển máy tính hoặc thiết bị tương thích ghi lại sự thay đổi đó. Nếu ghi sự thay đổi khối lượng (tính ra % so với khối lượng ban đầu của mẫu) theo nhiệt độ thì đường cong thu được gọi là đường TG hoặc TGA (hình 3.2).

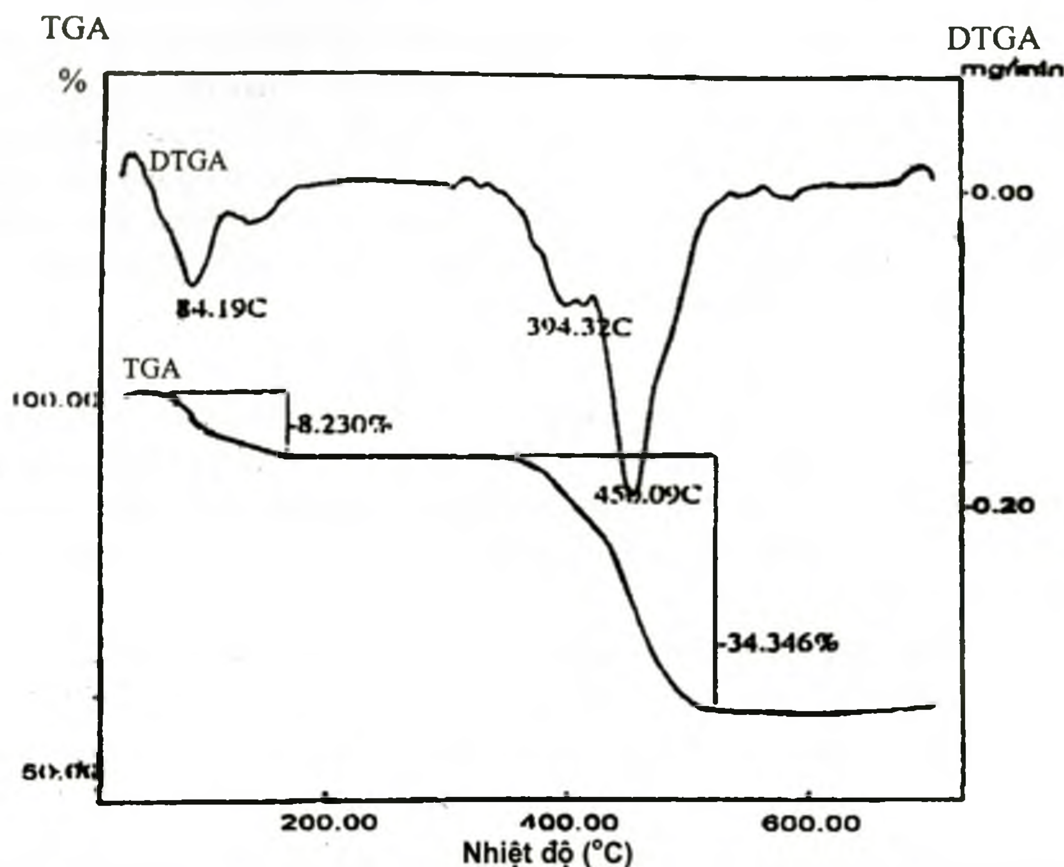


Hình 3.2. Đường TGA của một mẫu phức chất (trong N_2).

Đường TGA ở hình 3.2 bắt đầu đi xuống ở 50°C (dựa vào đường thẳng đứng nét đứt) chứng tỏ khối lượng của mẫu giảm. Đến 170°C đường cong nằm ngang chứng tỏ đã kết thúc sự giảm khối lượng giai đoạn 1. Chiếu sang trục tung (đường nằm ngang nét liền) ta sẽ biết được độ giảm khối lượng ở giai đoạn này là bao nhiêu (máy tính ghi độ giảm khối lượng ở giai đoạn này là 8,23%). Tiếp theo, đường cong lại đi xuống ở 350°C và lại nằm ngang ở 530°C. Khoảng cách giữa 2 đường thẳng nằm ngang cho thấy sự giảm khối lượng ứng với giai đoạn 2 này là 34,346%. Kết luận sơ bộ thu được là: phức chất nghiên cứu bị phân huỷ nhiệt theo 2 giai đoạn, giai đoạn 1 mất 8,23% khối lượng ban đầu, bắt đầu ở 50°C kết thúc ở 170°C; giai đoạn 2 mất 34,35% khối lượng ban đầu, bắt đầu ở 350°C kết thúc ở 530°C.

Tuy nhiên nếu xem xét kĩ thì ta thấy ở đường TGA trên hình 3.2 trong mỗi giai đoạn giảm khối lượng đều có một chỗ gẫy. Để nghiên cứu chi tiết hơn, người ta ghi tốc độ của sự biến đổi khối lượng, tức là ghi đường dm/dt. Đường cong thu được gọi

là đường DTGA (đường phía trên ở hình 3.3, tương ứng với trục thẳng đứng bên phải, ở đó sự giảm khối lượng được tính ra mg/ phút).



Hình 3.3. Đường DTGA (phía trên) và TGA (phía dưới) của phức chất $K_3[Cr(C_2O_4)_3].2H_2O$ (trong N_2) [8].

Mỗi sự giảm khối lượng của mẫu sẽ thể hiện bởi một vùng lõm trên dường cong DTGA. Từ đường DTGA, tương tự như làm với đường TGA ta cũng xác định được nhiệt độ bắt đầu và kết thúc của mỗi giai đoạn giảm khối lượng. Hơn thế, căn cứ vào điểm cực tiểu của vùng lõm, ta còn xác định được nhiệt độ mà ở đó tốc độ giảm khối lượng đạt cực đại. Như vậy đường DTGA cho thấy mỗi giai đoạn giảm khối lượng mà ta tìm thấy trên đường TGA lại bao gồm 2 bước. Chẳng hạn, giai đoạn giảm khối lượng thứ nhất gồm: bước 1 bắt đầu ở 50°C, cực đại ở 84,19°C và kết thúc ở khoảng 105°C; bước 2 bắt đầu ở 105°C, cực đại ở 120°C và kết thúc ở khoảng 170°C.

Sử dụng phối hợp đường DTG với đường TG có ưu điểm, thứ nhất là nó cho biết chính xác hơn nhiệt độ bắt đầu xảy ra và nhiệt độ kết thúc quá trình biến đổi khối lượng của chất nghiên cứu, tức là biết được chính xác khoảng nhiệt độ của những quá trình biến đổi khối lượng của chất mà đường TG đã chỉ ra, thứ hai là, nó

cho phép phân biệt rõ ràng các giai đoạn chồng lấp của các quá trình. Vì vậy trên giản đồ phân tích trọng lượng nhiệt người ta thường ghi cả hai đường TG và TGA tương ứng theo cùng một một trục nhiệt độ.

Phương pháp phân tích trọng lượng nhiệt cung cấp thông tin về sự biến đổi của mẫu phân tích khi sự biến đổi đó có kèm theo sự thay đổi ít hay nhiều khối lượng của nó. Đa số trường hợp là kèm theo sự giảm khối lượng của mẫu phân tích. Do đó nó được sử dụng rộng rãi khi nghiên cứu các quá trình vật lí như: sự bay hơi, sự thăng hoa, sự hấp phụ, sự giải hấp; các quá trình hóa học như: sự đehiđrat hóa, sự đeacvo hóa, sự đehiđro halogen hóa và các biến đổi hóa học như: phản ứng oxi hóa - khử, phản ứng phân hủy pha rắn theo kiểu:



$$A_{(r)} \longrightarrow B_{(r)} + C_{(k)}$$

Phương pháp phân tích trong lượng nhiệt là phương pháp định lượng vì nó cho phép xác định khá chính xác sự thay đổi khối lượng của mẫu phân tích trong trường hợp quá trình biến đổi mẫu xảy ra qua những giai đoạn phân biệt nhau một cách rõ ràng. Do đó dựa vào đường TG và DTG ta có thể suy ra một vài thành phần của phức chất nghiên cứu.

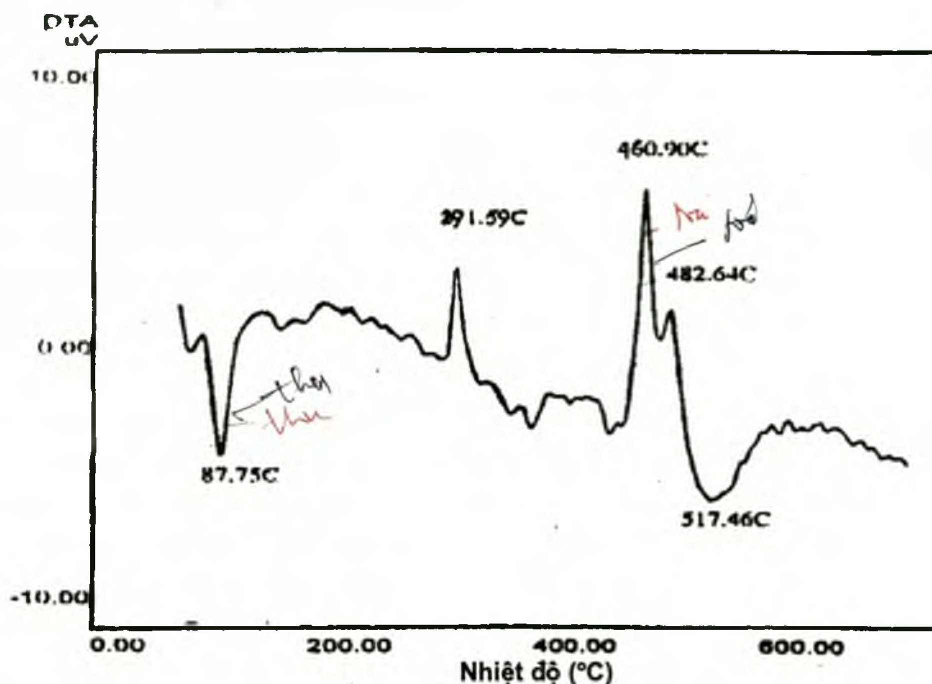
c. Phương pháp phân tích nhiệt vi phân (Differential thermal analysis)

Trong phân tích nhiệt vi phân (DTA), tham số được theo dõi là hiệu số ΔT giữa nhiệt độ của mẫu phân tích ($T_{mẫu}$) và nhiệt độ của chất chuẩn (T_{ch}) hoặc của môi trường. Chất chuẩn được chọn sao cho trong khoảng nhiệt độ nghiên cứu nó hấp thụ nhiệt chỉ để nóng lên mà không có bất kì hiệu ứng thu hoặc toả nhiệt nào khác (chẳng hạn như nóng chảy, thăng hoa, phân huỷ...). Như thế tuy cùng nằm trong một chế độ gia nhiệt như nhau nhưng mỗi khi ở mẫu nghiên cứu xảy ra một quá trình thu nhiệt hay toả nhiệt thì nhiệt độ của nó đều chênh lệch so với chất chuẩn. Để đo sự chênh lệch nhiệt độ đó, người ta thường dùng các cặp nhiệt điện chế tạo từ các kim loại hoặc hợp kim, như Cu, Pt,...

Thiết bị ghi có thể ghi ra đường cong biểu diễn sự phụ thuộc của ΔT vào nhiệt độ (hoặc thời gian, hoặc khối lượng). Đường cong thu được gọi là đường DTA. Tuy nhiên vì hiệu điện thế giữa 2 điện cực của cặp nhiệt điện tỉ lệ thuận với độ chênh lệch nhiệt độ giữa chúng, nên người ta cũng thường ghi đường DTA dưới dạng sự phụ thuộc của hiệu điện thế vào nhiệt độ (hoặc thời gian, hoặc khối lượng). Thí dụ đường DTA của phức chất $K_3[Cr(C_2O_4)_3].2H_2O$ (ghi trong cùng điều kiện với các đường TG và DTG ở hình 3.3) được trình bày ở hình 3.4.

Đường cong DTA thường tỏ ra phức tạp và không phải bao giờ cũng giải thích được hết mọi chi tiết của nó. Tuy nhiên để nghiên cứu thành phần của phức chất thì cần chú ý tới một số điểm cơ bản sau đây. Trên trục thẳng đứng luôn có dấu hiệu cho biết rõ chiều thu nhiệt và chiều toả nhiệt. Thí dụ như ở hình 3.4 thì chiều hướng về

phía các số dương (hướng lên trên) là chiều toả nhiệt, chiều hướng về phía các số âm (hướng xuống dưới) là chiều thu nhiệt. Những pic hướng theo chiều toả nhiệt là biểu hiện của các hiệu ứng toả nhiệt và ngược lại là các hiệu ứng thu nhiệt.



Hình 3.4. Đường DTA của phức chất $K_3[Cr(C_2O_4)_3].2H_2O$ trong nitơ.

Hiệu ứng thu nhiệt thường đặc trưng cho những quá trình biến đổi về mặt vật lí hoặc hóa học của mẫu phân tích như bay hơi, thăng hoa, nóng chảy, biến đổi đa hình, phá vỡ liên kết trong mạng tinh thể kèm theo mất nước kết tinh, nước cấu trúc, hoặc khí bay ra.

Hiệu ứng tỏa nhiệt thường đặc trưng cho những quá trình biến đổi về mặt vật lí hoặc hóa học sau:

- Chất rắn chuyển từ trạng thái vô định hình sang tinh thể, đồng phân hoá, phản ứng kết hợp giữa các pha rắn trong mẫu phân tích. Cả 3 trường hợp này đều không kèm theo sự mất khối lượng trên đường cong DTG và TGA.

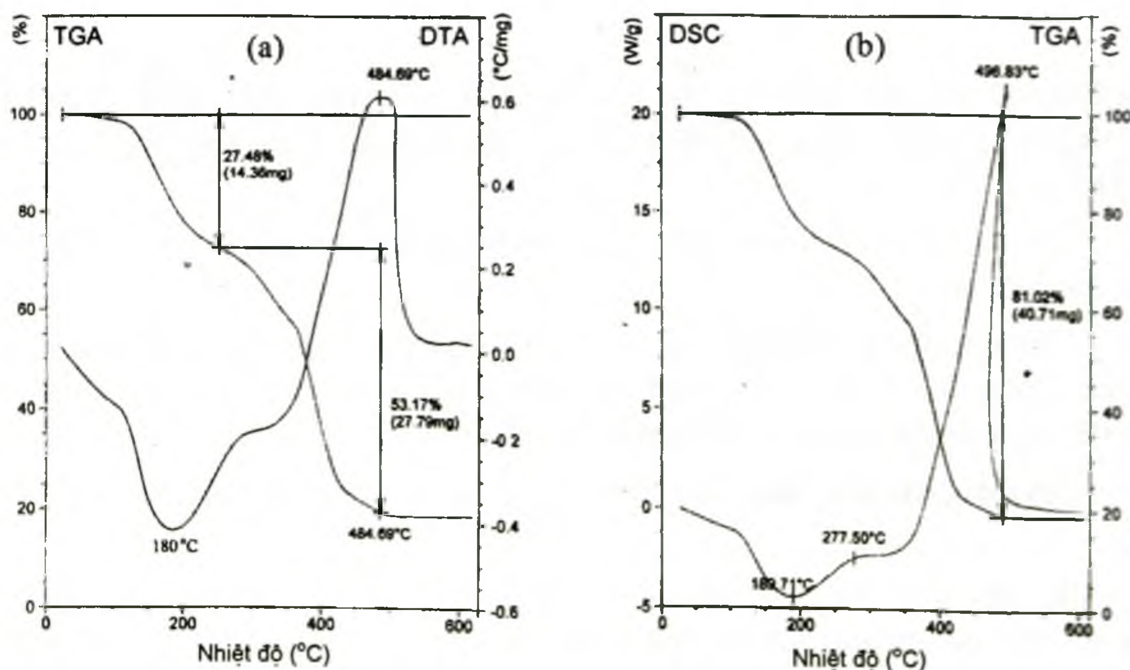
- Phản ứng oxi hóa - khử kèm theo sự mất khối lượng trên đường cong DTG và TG.

Các hiệu ứng thu nhiệt hay toả nhiệt trên đường DTA thường liên quan mật thiết với các quá biến đổi khối lượng trên đường TG và đường DTG. Vì vậy khi nghiên cứu phức chất, để thu nhận được các thông tin chính xác, cần xem xét một cách tổng quát cả 3 đường cong: TG, DTG và DTA. Thí dụ: Giai đoạn giảm khối lượng bắt đầu ở 50°C kết thúc ở 170°C trên hình 3.3 là tương ứng với hiệu ứng thu

nhiệt có cực tiểu ở 87,75°C trên hình 3.4. Điều đó cho phép kết luận đó là quá trình mất nước kết tinh. Giai đoạn giảm khối lượng bắt đầu ở 350°C kết thúc ở 530°C trên hình 3.3 là tương ứng với hiệu ứng toả nhiệt có cực đại ở 460,9°C và ở 482,6°C trên hình 3.4. Điều này cho phép kết luận đó là quá trình oxi hoá - khử phân huỷ phức chất có toả nhiệt.

d. Phương pháp quét nhiệt lượng vi phân (Differential scanning calorimetry)

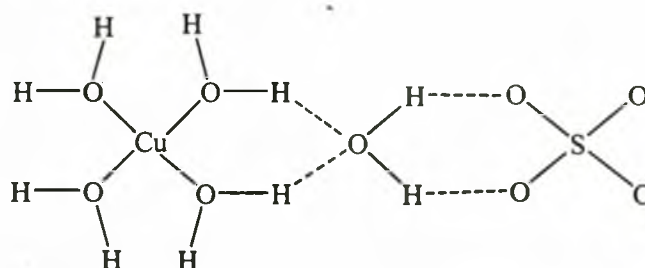
Ở phương pháp quét nhiệt lượng vi phân (DSC) theo kiểu bù trừ, mỗi khi có sự sai khác về nhiệt độ giữa mẫu và chất chuẩn thì máy sẽ bổ sung nhiệt cho chúng để sự sai khác đó luôn nhỏ hơn 0,01K. Nhờ vậy máy theo dõi được sự biến thiên của lượng nhiệt mà mẫu toả ra hay thu vào. Đường biểu diễn biến thiên của lượng nhiệt trên đơn vị thời gian theo nhiệt độ (hay theo thời gian) gọi là đường DSC. Tương tự như đường DTA, vùng lõm có chứa cực tiểu là ứng với hiệu ứng thu nhiệt, vùng lồi có chứa cực đại là ứng với hiệu ứng toả nhiệt. Khoảng nhiệt độ và nhiệt độ ứng với cực trị ở đường DTA và DSC thường có sai khác nhưng không lớn và đều cho ta biết được sự biến thiên khối lượng mẫu trên đường TG là ứng với quá trình thu hay toả nhiệt. Để thấy rõ điều đó hãy so sánh giản đồ phân tích nhiệt ghi đường DTA và TGA của một phức chất ở hình 3.5a với giản đồ phân tích nhiệt ghi đường DSC và TGA cũng của phức chất đó (chỉ khác nhau một chút về lượng cân) ở hình 3.5b. Ngoài việc xác định các quá trình thu hay toả nhiệt, phương pháp DSC còn được ứng dụng để xác định biến thiên entanpi (± ΔH) của quá trình và nhiệt dung của chất.



Hình 3.5. Giản đồ phân tích nhiệt của một phức chất:
a- đường TGA và đường DTA; b- đường TGA và đường DSC.

3.3.2. Phản ứng đehiđrat hóa bởi nhiệt

Nhiều phức chất được kết tinh từ nước hoặc từ hỗn hợp dung môi hữu cơ - nước nên kéo theo một vài phân tử nước, có nghĩa là tạo thành các tinh thể ngậm nước. Nước này đi vào mạng lưới tinh thể của phức chất do đó được gọi là ***nước kết tinh***. Sự tách nước kết tinh ra khỏi phức chất được gọi là ***sự đehiđrat hóa***. Nước kết tinh được liên kết với phức chất một cách tương đối yếu, thường là liên kết hiđro. Chẳng hạn, hợp chất $CuSO_4.5H_2O$, thực chất là phức chất $[Cu(H_2O)_4][SO_4].H_2O$. Ở đó phân tử nước kết tinh tạo liên kết hiđro làm nhiệm vụ cầu nối giữa ion phức $[Cu(H_2O)_4]^{2+}$ và ion cầu ngoại SO_4^{2-}:



Khi nung nóng mẫu phân tích không có nước ẩm, nước kết tinh sẽ bị tách ra đầu tiên. Vì vậy nhiều quá trình biến đổi nhiệt được bắt đầu từ phản ứng đehiđrat hóa tạo thành các phức chất khan. Đối với phản ứng đehiđrat hóa, trên giản đồ phân tích nhiệt có các biểu hiện như sau:

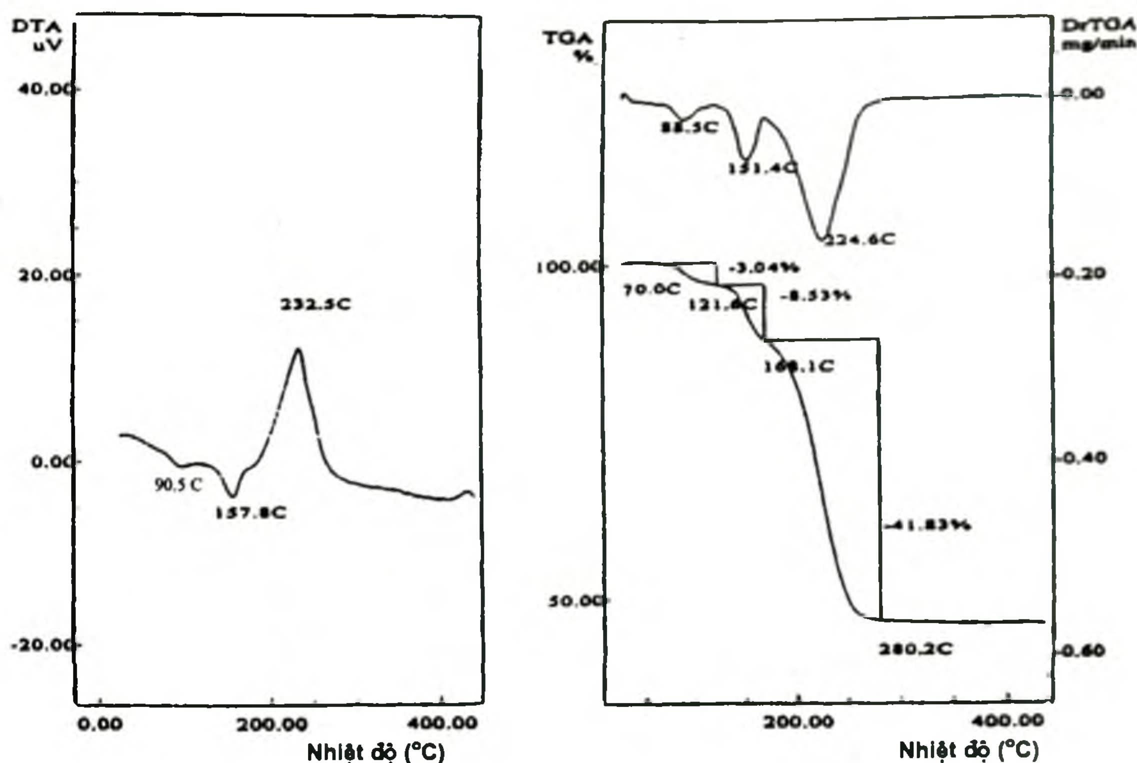
- Trên đường DTG xuất hiện pic cực tiểu tương ứng với độ giảm khối lượng trên đường TG (được biểu thị dưới dạng bậc thang) và khoảng nhiệt độ xảy ra quá trình tách nước. Đỉnh cực tiểu trên đường DTG ứng với nhiệt độ mà ở đó tốc độ mất nước kết tinh là lớn nhất.

- Trên đường DTA có các pic cực tiểu (hiệu ứng thu nhiệt). Đỉnh cực tiểu tương ứng với nhiệt độ mà tốc độ phản ứng thu nhiệt là lớn nhất.

Giản đồ phân tích nhiệt của phức chất $[Fe(HCOO)_3(H_2O)].1/3H_2O$ được đưa ra ở hình 3.6.

Từ giản đồ ta thấy phản ứng đehiđrat hóa bắt đầu xảy ra ở 70°C và kết thúc ở 121°C, mạnh nhất ở 88,5°C (cực tiểu trên đường DTG), tương ứng với sự giảm 3,04 % khối lượng trên đường TG phù hợp với sự tách 1/3 phân tử nước kết tinh (tính theo lí thuyết là 2,8 %).

Việc nghiên cứu hệ thống phản ứng đehiđrat hóa của các phức chất đã được nhiều tác giả quan tâm. Ví dụ, bảng 3.6 dưới đây đưa ra các nhiệt độ xảy ra phản ứng đehiđrat hóa của một số phức cation, phức anion và phức chất trung hòa của Co(III), Cr(III), Fe(III), Cu(II) và Mn(III).



Hình 3.6. Giản đồ phân tích nhiệt của phức $[Fe(HCOO)_3(H_2O)].1/3H_2O$.

Bảng 3.6. Khoảng nhiệt độ tách nước kết tinh của một số phức chất

Phức chất	Khoảng nhiệt độ °C	Phức chất	Khoảng nhiệt độ °C
trans-$[Coen(NH_3)_2Cl_2]Br.H_2O$	90 - 100	$Na[Cu(OH)(C_4H_4O_6)].1,5H_2O$	80 - 100
cis-$[Coen(NH_3)_2Cl_2]SCN.H_2O$	75 - 120	$H[Cu(C_6H_5O_7)(H_2O)_2].6H_2O$	90 - 130
cis-$[CoenClBr]SCN.2H_2O$	75 - 120	$K[Cu(C_2O_4)_2].2H_2O$	80 - 130
$[Co(DH)_2(H_2O)Cl].H_2O$	31 - 79	$K_2[(HC_2O_4)Fe(C_2O_4)_2].4H_2O$	80 - 130
$[Co(DH)_2(H_2O)Br].H_2O$	34 - 80	$K_3[Cr(C_2O_4)_3].2,5H_2O$	36 - 150
$[Co(DH)_2(H_2O)I]H_2O$	45 - 107	$K_3[Fe(C_2O_4)_3].3H_2O$	33 - 150
		$K_8[Mn_2(C_2O_4)_7].5H_2O$	35 - 150

Bảng 3.7 dưới đây cho thấy nhiệt của phản ứng mất nước kết tinh không lớn nhưng năng lượng hoạt hóa của phản ứng thì không phải là nhỏ.

Bảng 3.7. Một số dữ liệu về sự đehiđrat hóa của một số phức Co(III) và Cr(III)

Phức chất	Δt đehiđrat hóa (°C)	ΔH (kJ/mol)	$E^{\neq}$ (kJ/mol)
trans-$[Crpn_2Br_2]Br.H_2O$	122 - 146	12,6	-
trans-$[Coen(NH_3)_2Cl_2]Br.H_2O$	90 - 100	50 ± 12	117 ± 13
cis-$[Coen_2Cl_2]SCN.H_2O$	-	-	108 ± 8
cis-$[Coen(NH_3)_2Cl_2]SCN.H_2O$	75 - 120	23,0	95,4 ± 8,4
cis-$[Coen_2ClBr]SCN.2H_2O$	75 - 120	45,2 ± 8,4	108 ± 13
cis-α-$[CotrienCl_2]SCN.H_2O$	90 - 120	36,0 ± 8,4	138 ± 13
cis-α-$[CotrienClBr]SCN.H_2O$	80 - 117	32,6 ± 8,4	130 ± 13
cis-α-$[CotrienBr_2]SCN.H_2O$	75 - 105	30,1 ± 8,4	126 ± 13

Như vậy ta thấy rằng sự đehiđrat hóa các phức cation diễn ra trong khoảng nhiệt độ 75 ÷ 150°C. Entanpi của sự đehiđrat hóa các phức cation của Co(III) và Cr(III) nằm trong khoảng 12 ÷ 53 kJ/mol có nghĩa là không vượt quá nhiệt thăng hoa nước đá (52,3 kJ/ mol). Còn năng lượng hoạt hóa lại thay đổi trong khoảng 90 ÷ 150 kJ/mol, gấp 3, 4 lần độ lớn entanpi của các phức đó.

Người ta đã nghiên cứu sự đehiđrat hóa bởi nhiệt của các phức đioxalat của Mn(II), Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II). Các phức chất $K_2[M(C_2O_4)_2].mH_2O$ bị đehiđrat hóa trong khoảng nhiệt độ 18 ÷ 112°C. Nhiệt độ đehiđrat hóa tăng theo dãy Zn(II), Co(II), Ni(II), Cu(II), Mn(II) và có sự phụ thuộc tuyến tính giữa nhiệt độ đehiđrat hóa và đại lượng nghịch đảo của bán kính ion M^{2+}. Trên cơ sở này các tác giả đã đưa ra kết luận rằng có sự tương tác tĩnh điện giữa các ion kim loại và các phân tử H_2O. Entanpi đehiđrat hóa của dãy phức trên tương ứng là: 61,1; 59,8; 57,3; 68,2; 81,6 kJ/mol.

Sự hút tĩnh điện của các phân tử nước với ion M^{n+} không phải là hợp phần duy nhất của sự tương tác giữa các phân tử nước kết tinh và phức chất. Trong các hợp chất loại $K[PtCl_3(olephin)].H_2O$, các phân tử nước kết tinh tương tác với anion cầu nội nhờ tạo thành liên kết hiđro. Các dữ liệu của quá trình đehiđrat hóa các phức tương tự như muối Xayze $K[PtCl_3(RCH{=}CH_2)].H_2O$ trong bảng 3.8 cho thấy khi kích thước của olephin tăng thì $E^{\neq}$ giảm đi đáng kể.

Từ sự phân tích giá trị entanpi của sự đehiđrat hóa các phức của các kim loại chuyển tiếp khác nhau, các phức có thành phần khác nhau về cầu nội và dạng cấu tạo (cation, anion, không điện li) có thể cho rằng phần đóng góp cơ bản vào giá trị entanpy của sự đehiđrat hóa các phức là entanpy hóa hơi của nước (entanpy thăng

hoa của nước đá). Entanpi của sự đehiđrat hóa của các phức cao hơn entanpy thăng hoa của nước đá có nghĩa là nước kết tinh trong mạng lưới của phức đã tạo liên kết bền hơn trong cấu trúc của nước đá. Thế nhưng giá trị entanpi của sự đehiđrat hóa không cho phép xác định rằng nước kết tinh tạo thành liên kết hiđro với anion cầu ngoại hay cầu nội hoặc do sự sonvat hóa hay chỉ đơn giản là chiếm những điểm nút trong mạng tinh thể. Các giá trị thấp của entanpi đehiđrat hóa (12 ÷ 20 kJ/mol) thường ít thấy và rõ ràng là do đã xảy ra đồng thời sự đehiđrat hóa (thu nhiệt) và sự sắp xếp lại cấu trúc dạng hiđrat hóa và cấu trúc dạng phức khan (thường là tỏa nhiệt).

Bảng 3.8. Các dữ liệu của sự đehiđrat hóa bởi nhiệt của các phức dạng $K[PtCl_3(RCH{=}CH_2)].H_2O$

R	t°C	ΔH (kJ/mol)	n	$E^{\neq}$ (kJ/mol)	$S^{\neq}$ (J/mol.K)
H	67	64,9 ± 2,1	0,72	195,4	337,6
CH_3	76	64 ± 2,1	0,9	128,9	128,0
C_2H_5	73	66,9 ± 4,2	1,11	112,1	79,4
n-C_3H_7	59	55,6 ± 4,2	0,89	81,2	- 4,18
n-C_4H_9	65	58,6 ± 4,2	0,82	64,0	- 58,2

Việc nghiên cứu tỉ mỉ sự đehiđrat hóa tri-etylenđiamincoban (III) đã được Zsako và cộng sự tiến hành. Sự phân tích động học các số liệu thực nghiệm theo phương pháp Khoutxa - Lenphena đã giúp phát hiện sự tách theo nấc của H_2O trong nhiều trường hợp mà trên đường DTA và TG không quan sát thấy. Với các phức coban (III) độ lớn của năng lượng hoạt hóa của sự đehiđrat hóa phụ thuộc vào bản chất của ion ở cầu ngoại và tăng theo dãy $Cl^- < Br^- < CNO^- < NO_3^- < I^-$ còn đối với phức của crom (III) thì tăng theo dãy: $NSC^- < Cl^- < Br^- < SbI_4^- < I^-$. Ta dễ dàng nhận thấy rằng dãy này phù hợp với sự tăng độ phân cực hóa của các anion ở cầu ngoại.

Để phân biệt nước kết tinh và nước phối trí, trong đa số các công trình người ta dựa vào nhiệt độ tách các phân tử H_2O (đồng thời với các số liệu của phổ hồng ngoại và các số liệu cấu trúc khác). Sự phân tích các kết quả cho phép rút ra qui tắc là: sự tách nước kết tinh diễn ra trong khoảng 40 ÷ 150°C, ít khi thấy ở nhiệt độ cao hơn 160°C. Ví dụ: các phức $LnQCl.3H_2O$ (trong đó QH_2 là bisalixylanđehit-*o*-đianiziđin, Ln là Eu, Yb) mất 1 phân tử H_2O ở 80°C. Điều đó cho phép coi phân tử nước đó là nước kết tinh và cấu tạo của các phức này là $[LnQ(H_2O)_2].H_2O$, trong đó số phối trí của Eu, Yb là 6. Trong trường hợp Ln là La, Pr, Tb, Ho hoặc các lantanit khác, nước được tách ra ở t° > 110°C. Điều này cho thấy các phân tử nước đó là nước phối trí và cấu tạo của các phức đó được mô tả bằng công thức $[LnQCl(H_2O)_3]Cl$ với số phối trí của Ln bằng 7.

Hiện nay, vấn đề về đặc điểm đặc trưng của khoảng nhiệt độ, độ lớn entanpi và năng lượng hoạt hóa của sự biến đổi thể rắn vẫn đang còn được tranh cãi. Có những tác giả cho thấy không có sự tương ứng giữa nhiệt độ bắt đầu của hiệu ứng nhiệt hoặc của sự mất khối lượng với độ bền của phối tử bị tách ra hoặc phân hủy. Mặt khác có những phức chất, khi bị đun nóng thì phân tử nước ở cầu ngoại lại chuyển vào cầu nội nhưng cũng có trường hợp nước phối trí bị tách trong cùng khoảng nhiệt độ với nước kết tinh ...

Để kết luận cần lưu ý những điều sau: thường thì nước kết tinh và các phân tử khác được liên kết ở cầu ngoại (HCl, HNO_3, phân tử hữu cơ) khi nung nóng thì bị tách ra đầu tiên. Nhưng hiện nay, đã thấy có những trường hợp khi phân hủy nhiệt, phối tử tách ra ở nhiệt độ thấp hơn nhiệt độ tách nước kết tinh. Ví dụ như NH_4[CrPy(aipđa)(OH)].2H_2O trong đó Py: Pyriđin, aipđa: ion nitrilo izopropiođiaxetat. Chất này khi bị nung nóng lúc đầu có sự tách phối tử pyriđin ở khoảng 25 ÷ 70°C và chỉ khi ở khoảng 70 ÷ 100°C các phân tử H_2O mới bị tách ra từng nấc. Đây là trường hợp không bình thường cần được tiếp tục nghiên cứu.

Số phân tử nước kết tinh biến đổi trong một giới hạn rộng và đối với phức chất gồm anion và cation phức thì số phân tử nước thường lớn. Chẳng hạn như các phức chất $[Co(en)_3]_2[Co(DH)_2(SO_3)]_3.22H_2O$ và $[Co(en)_3]_2[Co(DH)_2(SO_3)(NO_2)]_3.19H_2O$.

Trong nhiều trường hợp người ta thấy sự tách các phân tử nước kết tinh xảy ra theo nấc. Thí dụ: đối với phức chất $K_3[Cr(C_2O_4)_3].2H_2O$ sự mất nước kết tinh ứng với 2 cực tiểu trên đường DTG (hình 3.3). Nhiệt độ mất phân tử nước thứ hai ở phức $K_3[Cr(C_2O_4)_3].2H_2O$ là cao so với sự mất phân tử nước thứ nhất và cao so với nhiệt độ mất nước kết tinh nói chung, tuy nhiên hiệu ứng nhiệt ứng với nó lại tỏ ra yếu hơn so với hiệu ứng nhiệt của sự mất phân tử nước thứ nhất (hình 3.4). Điều đó cho thấy tính phức tạp của quá trình đehiđrat hoá phức chất. Đối với phức không điện li [Co(phen)(nta)].4 H_2O (ở đây phen là phenantronin, nta là nitrilotriaxetat), người ta thấy 4 phân tử nước kết tinh bị tách ra tuần tự.

3.3.3. Phản ứng đeacvo hóa

Phản ứng tách nước từ cầu nội của phức chất (tách nước phối trí) được gọi là ***đeacvo hoá***. Nó luôn thu hút sự chú ý của các nhà nghiên cứu do một loạt nguyên nhân sau:

- Thứ nhất: ở phản ứng này diễn ra sự thế các phối tử trong ion phức, do đó mở ra khả năng tổng hợp phức chất trong pha rắn.

- Thứ hai: sự nghiên cứu các hợp chất tương đồng cho phép phát hiện các yếu tố ảnh hưởng đến độ bền nhiệt của phức chất.

Khi nghiên cứu phản ứng phân hủy nhiệt của các phức, trong số đó có phản ứng

đeacvo hóa cần lưu ý là có những quá trình đồng hành làm ảnh hưởng đến phản ứng đeacvo hóa. Các quá trình đó thường là sự oxi hóa hoặc sự khử các ion kim loại bởi phối tử hoặc các anion cầu ngoại, sự oxi hóa phối tử, sự thăng hoa của chất không bị biến đổi nhiệt và các quá trình khác.

Phản ứng tách các phân tử nước phối trí (đeacvo hóa) được chia làm 2 loại: "đeacvo hóa thường" và "đeacvo hóa ngưng kết".

Phản ứng đeacvo hóa thường bao gồm các kiểu sau:

- Sự tách nước kèm theo sự giảm số phối trí của ion trung tâm.

- Sự tách nước cùng với sự xâm nhập của anion cầu ngoại vào cầu nội.

- Sự tách nước cùng với sự tăng dung lượng phối trí của phối tử trong cầu nội.

- Sự tạo thành nước do sự tương tác của các phối tử trong cầu nội và sự tách nước sau đó cũng dẫn đến sự tăng dung lượng phối trí của phối tử.

Trong các phản ứng "đeacvo hóa thường" không diễn ra sự tăng khối lượng phân tử của các phức và không diễn ra sự polime hóa.

Các phản ứng "đeacvo hóa ngưng kết" là các phản ứng tách H_2O với sự tạo thành liên kết cầu giữa 2 (hoặc nhiều hơn) nguyên tử trung tâm. Ở các phản ứng này diễn ra sự polime hóa và sự tăng khối lượng phân tử của các phức.

a. Phản ứng đeacvo hóa thường

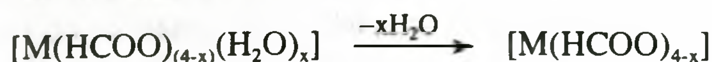
Đối với phản ứng đeacvo hóa thường, trên giản đồ phân tích nhiệt có các biểu hiện giống như phản ứng đehiđrat hóa, chỉ khác ở chỗ nhiệt độ tách nước phối trí là cao hơn (xem giản đồ phân tích nhiệt phức $[Fe(HCOO)_3(H_2O)].1/3H_2O$ trình bày ở hình 3.6).

Kết quả nghiên cứu giản đồ phân tích nhiệt các phức chất fomat của Mn(II), Co(II), Cr(III), Fe(III) cho thấy khoảng nhiệt độ đeacvo hóa của các phức ammiacat thấp hơn so với các phức fomiat (bảng 3.8).

Bảng 3.8. Khoảng nhiệt độ đeacvo hóa của một vài phức fomiat và ammiacat [8, 23]

Phức chất	Khoảng nhiệt độ đeacvo hóa, °C	Phức chất	Khoảng nhiệt độ đeacvo hóa, °C
$[Mn(HCOO)_2(H_2O)_2]$	100 ÷ 160	$[Co(NH_3)_5(H_2O)]X_3$	50 ÷ 150
$[Co(HCOO)_2(H_2O)_2]$	100 ÷ 160	$[Cr(NH_3)_5(H_2O)]X_3$	50 ÷ 150
$Cr(HCOO)_3(H_2O)]$	150 ÷ 265	$[Rh(NH_3)_5(H_2O)]X_3$	95 ÷ 125
$Fe(HCOO)_3(H_2O)]$	121 ÷ 168	$[Ru(NH_3)_5(H_2O)]X_3$	60 ÷ 100

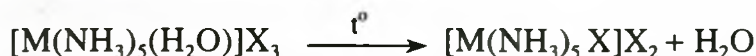
Phản ứng đeacvo hóa các phức fomat xảy ra theo kiểu tách nước kèm theo sự giảm số phối trí của ion trung tâm [8, 65]:



$$[M(HCOO)_{(4-x)}(H_2O)_x] \xrightarrow{-xH_2O} [M(HCOO)_{4-x}]$$

với M = Mn(II), Co(II); x = 2. M = Cr(III), Fe(III); x = 1.

Phản ứng đeacvo hóa đối với một loạt phức chất monoaquapentaammin loại $[M(NH_3)_5(H_2O)]X_3$ đã được sử dụng như 1 phương pháp để điều chế các phức chất loại monoaxiđo pentaammin $[M(NH_3)_5X]\ X_2$ theo phương trình:

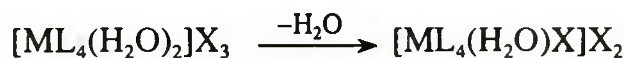


$$[M(NH_3)_5(H_2O)]X_3 \xrightarrow{t^o} [M(NH_3)_5\,X]X_2 + H_2O$$

ở đây M là Co(III), Cr(III), Rh(III), Ru(III) và X là Cl, Br, I, NO_3, $\frac{1}{2}SO_4$, $\frac{1}{2}SO_3$.

Nhiệt độ bắt đầu xảy ra phản ứng đeacvo hóa của các phức chất loại trên là tương đối thấp, từ 50^0C (bảng 3.8). Nguyên nhân là do phản ứng đeacvo hóa các phức chất monoaquapentaammin nói trên xảy ra theo kiểu tách nước kèm theo sự xâm nhập anion cầu ngoại vào cầu nội (giữ nguyên số phối trí), như thế sẽ có lợi về mặt năng lượng hơn là kiểu tách nước kèm theo sự giảm số phối trí của ion trung tâm.

Phản ứng đeacvo hóa của các phức chất điaqua loại $[ML_4(H_2O)_2]X_3$ trong đó M là Cr (III), Co (III); X là Cl, Br; L là NH_3 và 1/2 en (etylenđiamin) đã được nghiên cứu nhờ các phương pháp phân tích nhiệt khác nhau [54]. Các tác giả đã xác định được rằng có sự tách nước theo nấc để tạo thành phức monoaqua trung gian theo sơ đồ:



$$[ML_4(H_2O)_2]X_3 \xrightarrow{-H_2O} [ML_4(H_2O)X]X_2$$



$$[ML_4(H_2O)X]X_2 \xrightarrow{-H_2O} [ML_4X_2]X$$

Đối với các phức amino của Co(III) và Cr(III), nấc đầu xảy ra trong khoảng nhiệt độ 70 ÷ 90°C, nấc sau ở 150 ÷ 170°C.

Từ cầu ngoại xâm nhập vào cầu nội, các anion gốc axit có thể biểu hiện dung lượng phối trí 1, 2 hoặc tạo cầu nối. Ví dụ như: *cis*-$[Co(NH_3)_4(H_2O)_2](IO_3)_3$ khi bị đeacvo hóa thường thành phức chất monoaqua *cis*-$[Co(NH_3)_4(H_2O)IO_3](IO_3)_2$ trong đó IO_3 thể hiện dung lượng phối trí 1. Còn đối với phức *cis*-$[CoEn_2(H_2O)_2](NO_3)_2$ khi đeacvo hóa tạo thành phức chất $[CoEn_2NO_3](NO_3)_2$ trong đó NO_3 thể hiện dung lượng phối trí 2.

Khi nghiên cứu về sự đeacvo hóa phức *cis*-$[Co(NH_3)_4(H_2O)_2]_2(SO_4).3H_2O$ trên cơ sở các đường TG và DTA người ta đã giả thiết các giai đoạn chuyển hóa nhiệt của phức này là:

1. Đehiđrat hóa:



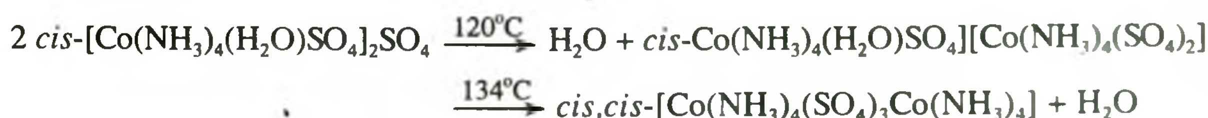
$$[Co(NH_3)_4(H_2O)_2]_2(SO_4)_3.3H_2O \xrightarrow{84^oC} [Co(NH_3)_4(H_2O)_2]_2(SO_4)_3 + 3\ H_2O$$

2. Nấc thứ nhất của phản ứng đeacvo hóa:



$$cis\text{-}[Co(NH_3)_4(H_2O)_2]_2(SO_4)_3 \xrightarrow{102^oC} cis\text{-}[Co(NH_3)_4(H_2O)SO_4]_2 + H_2O$$

3. Nấc thứ hai của phản ứng đeacvo hóa:



$$2\ cis\text{-}[Co(NH_3)_4(H_2O)SO_4]_2SO_4 \xrightarrow{120^oC} H_2O + cis\text{-}Co(NH_3)_4(H_2O)SO_4][Co(NH_3)_4(SO_4)_2]$$

$$\xrightarrow{134^oC} cis,cis\text{-}[Co(NH_3)_4(SO_4)_3Co(NH_3)_4] + H_2O$$

Ở nấc thứ nhất của sự đeacvo hóa, anion SO_4^{2-} chuyển vào cầu nội như phối tử có dung lượng phối trí 1. Ở nấc thứ hai, thoạt đầu (ở 120°C) có sự tạo thành phức chất trung gian mà trong đó cả 3 nhóm sunfat đều thể hiện dung lượng phối trí 1. Sự tách 0,5 mol H_2O ở 134°C gây nên sự tạo thành liên kết cầu nối Co - SO_4 - Co. Trên giản đồ nhiệt, tất cả các quá trình này đều thể hiện trên đường DTA bằng những pic thu nhiệt riêng biệt.

b. Phản ứng đeacvo hóa ngưng kết

Phản ứng đeacvo hóa ngưng kết các phức rắn đã được biết từ lâu và người đầu tiên nghiên cứu chúng là Vecne.

Các phức được nghiên cứu trong thời gian gần đây có thể chia làm 4 nhóm: các phức anion, các phức cation, các phức không mang điện, các phức chứa cả anion và cation.

Sự đeacvo hóa ngưng kết các phức anion dạng $K[Co(H_2O)L(OH)].mH_2O$ trong đó L là phối tử loại axit nitrilotriaxetic đã được nghiên cứu. Các phối tử khép vòng L phối trí với nguyên tử Co qua nguyên tử N và cả 3 nhóm COO^-, như thế dung lượng phối trí tối đa của chúng là 4. Cầu ngoại của những phức này không có các phân tử có khả năng phối trí với nguyên tử Co sau khi tách H_2O và cũng không có phối tử có khả năng tăng dung lượng phối trí của mình. Vì vậy khi nung nóng ở thể rắn, chúng chuyển thành các hợp chất được nối với nhau bằng 2 cầu OH^- theo sơ đồ:



$$2\ K[Co(H_2O)L(OH)]_{(r)} \longrightarrow K_2[LCo(OH)_2CoL] + H_2O_{(k)}$$

Sự đeacvo hóa ngưng kết cation phức dạng $cis\text{-}[Co(NH_3)_4(H_2O)OH]X_2$, trong đó X là Cl, Br, NO_3, $1/2SO_4$, có đường DTA giống nhau. Pic tỏa nhiệt đầu tiên ở 120°C cho thấy phản ứng đeacvo hóa theo phương trình:



$$2\ cis\text{-}[Co(NH_3)_4(H_2O)OH]X_2\ (r) \longrightarrow 2H_2O_{(k)} + [(NH_3)_4Co(OH)Co(NH_3)_4]X_{4(r)}$$

Năng lượng hoạt hóa của quá trình đeacvo hóa ngưng kết các phức $[Co(NH_3)_4(H_2O)OH]X_2$ trong đó X là Cl, Br, $1/2SO_4$, NO_3 là 59, 63, 63, 138 kJ / mol tương ứng gần với năng lượng hoạt hóa của sự đeacvo hóa thường các phức

aquapentaamin của Co(III), Cr(III) trừ trường hợp NO_3. Sự tăng kích thước của anion cầu ngoại trong các hợp chất $[Co(H_2O)en(gly)OH]X$ trong đó gly là ion glixylat dẫn đến sự tăng nhiệt độ và năng lượng hoạt hóa của phản ứng đeacvo hoá ngưng kết (nhiệt độ bắt đầu là 166, 175, 180°C, E tương ứng là 296, 344, 352 kJ / mol) khi X là Cl, NO_3, Br (tương ứng) có nghĩa là sự ngưng kết khó dần.

3.3.4. Phản ứng tách hiđrohalogenua

a. Phản ứng tách hiđrohalogenua đối với phức chất bát diện

Vào giữa thế kỉ XIX, Anđecxen đã phát hiện ra sự chuyển hóa thú vị trong dung dịch của pyriđini hexacloroplatinat(IV) $(PyH)_2[PtCl_6]$. Khi đun nóng dung dịch của phức chất trên đã nhận thấy có sự tách các phân tử hiđroclorua ra khỏi dung dịch và tạo thành các phức chất chứa 1 và 2 phân tử pyriđin trong cầu nội. Vecne giải thích rằng, có sự biến đổi đó là do khi đun nóng trong dung dịch phức chất trên, đã xảy ra các phản ứng chuyển vị sau:



$$(PyH)_2[PtCl_6] \longrightarrow (PyH)[Pt(Py)Cl_5] + HCl\uparrow$$



$$(PyH)[Pt(Py)Cl_5] \longrightarrow [Pt(Py)_2Cl_4] + HCl\uparrow$$

Về sau phản ứng dạng trên được gọi là *sự chuyển vị Anđecxen.* Vào những năm 60 của thế kỉ XX, bằng phương pháp phân tích nhiệt đã xác nhận những kết luận cơ bản của loại phản ứng chuyển vị này.

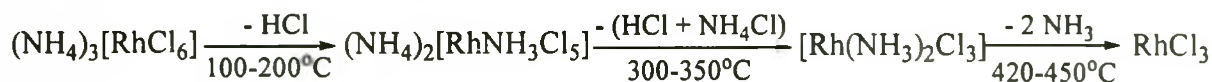
Phần lớn các thí dụ về sự chuyển vị Anđecxen đã được nghiên cứu với các phức của Re. Các tác giả đã chỉ ra rằng khi nung các chất rắn $(PyH)_2[ReX_6]$ trong đó X = Cl, Br trong khí trơ đến gần 300°C có sự tách 2 mol HX từ 1 mol chất đầu theo sơ đồ:



$$(PyH)_2[ReX_6] \longrightarrow [RePy_2X_4] + 2HX\uparrow$$

Trường hợp phức có dạng $(dipyH_2)[ReX_6]$ trong đó X là Cl, Br cũng xảy ra sự chuyển vị tương tự. Trong tất cả các trường hợp, quá trình kèm theo các hiệu ứng thu nhiệt. Tuy nhiên đối với các phức chất etilenđiamin kiểu $(enH_2)[ReX_6]$ không diễn ra các quá trình tương tự như trên. Như vậy khả năng xảy ra sự chuyển vị Anđecxen là tùy thuộc vào bản chất của amin.

Dựa trên kết quả phân tích nhiệt của phức chất amoni hexaclororođiata(III), tác giả đã đề nghị các giai đoạn của quá trình phân hủy như sau:



$$(NH_4)_3[RhCl_6] \xrightarrow[100\text{-}200^\circ C]{-\,HCl} (NH_4)_2[RhNH_3Cl_5] \xrightarrow[300\text{-}350^\circ C]{-\,(HCl + NH_4Cl)} [Rh(NH_3)_2Cl_3] \xrightarrow[420\text{-}450^\circ C]{-\,2\,NH_3} RhCl_3$$

Người ta đã nghiên cứu một cách hệ thống sự phân hủy nhiệt và phổ hấp thụ hồng ngoại của 20 phức chất có công thức chung là $(AH)_2[MCl_6]$, trong đó M là Pd(IV) và Pt(IV), A là NH_3, các amin béo, amin thơm, amin dị vòng. Các tác giả cho rằng, sự phân hủy có thể xảy ra theo 2 hướng phản ứng:



$$(AH)_2[MCl_6] \longrightarrow [MA_2Cl_4] + 2\,HCl\uparrow \quad (1)$$



$$(AH)_2[MCl_6] \longrightarrow (AH)_2[MCl_4] + Cl_2\uparrow \quad (2)$$

Thật vậy, kết quả phân tích nhiệt đã cho thấy, đối với các phức chất của palađi (IV) nếu amin cầu ngoại là piriđin, picolin, anilin, *p*-toluiđin, quinolin thì khi bị nung nóng đã tách đồng thời 2 mol HCl và 1 mol Cl_2 từ 1 mol phức chất đầu $(AH)_2[PdCl_6]$. Điều đó chứng tỏ, sự phân hủy các phức chất này xảy ra theo hướng (1):



$$(AH)_2[PdCl_6] \longrightarrow [PdA_2Cl_4] + 2\,HCl\uparrow$$

Sản phẩm tạo thành là $[PdA_2Cl_4]$ ngay lập tức (xảy ra đồng thời với phản ứng (1)) bị phân hủy tạo ra Cl_2 theo phản ứng:



$$[PdA_2Cl_4] \longrightarrow [PdA_2Cl_2] + Cl_2\uparrow$$

Trong trường hợp amin ở cầu ngoại là amoniac, metylamin, 1/2 etilenđiamin, piperiđin và 2,2'-đipyriđin, giai đoạn phân hủy chung này diễn ra trong khoảng nhiệt độ rộng (80 ÷ 260°C) và kèm theo hiệu ứng thu nhiệt. Các tác giả cho rằng đối với các phức chất này, khi bị nung nóng, phản ứng đehiđrohalogenua (theo hướng 1) xảy ra trước phản ứng tách Cl_2. Nghĩa là sự phân hủy phức chất xảy ra như sau:



$$(AH)_2[PdCl_6] \xrightarrow{-2HCl} [PdA_2Cl_4] \xrightarrow{Cl_2} [PdA_2Cl_2]$$

Kết quả nghiên cứu phổ hấp thụ hồng ngoại các sản phẩm phân tích nhiệt cho thấy, đối với các phức chất đầu, trong đó A là pyriđin, picolin, 2,2'-đipyriđin, phức chất $[PtA_2Cl_2]$ tạo thành có cấu hình *trans*.

Đối với các phức chất $(AH)_2[PtCl_6]$ trong đó A là pyriđin, picolin và *p*-toluiđin khi nung nóng ở thể rắn cũng bị chuyển hóa theo sơ đồ phản ứng (1). Khi nung nóng các hợp chất đã cho trong điều kiện đẳng nhiệt ở nhiệt độ gần nhiệt độ bắt đầu phân hủy, đường DTA đã xác nhận sự tạo thành điamin platin (IV) dạng $[PtA_2X_4]$.

Khi nung các phức $(AH)_2[PtCl_6]$ trong đó A là anilin, quinolin, 2,2'-đipyriđin thấy đồng thời cả sự tách HCl và Cl_2 theo phương trình:



$$(AH)_2[PtCl_6](r) \longrightarrow cis\text{-}[PtA_2Cl_2](r) + Cl_2 + 2\,HCl$$

Điều đó có lẽ do quá trình tách hiđrohalogenua và sự khử Pt(IV) xuống Pt(II) diễn ra trong khoảng nhiệt độ hẹp và trùng nhau ở mức độ lớn.

Từ kết quả phân tích ở trên cho thấy, khi bị nung nóng phức chất rắn của palađi dạng $(AH)_2[PdCl_6]$ đều xảy ra sự chuyển vị Anđecxen. Còn đối với các phức chất rắn của platin dạng $(AH)_2[PtCl_6]$, chỉ có 6 trường hợp với A là pyriđin, picolin, *p*-toluđin, anilin, quinolin, 2,2'-đipyriđin là xảy ra sự chuyển vị Anđecxen, còn 4 trường hợp A là piperiđin, amoniac, metylamin và etilenđiamin không xảy ra sự chuyển vị Anđecxen. Hiện tượng này có thể liên quan đến lực bazơ mạnh của 4 amin trên dẫn đến độ bền nhiệt của AH^+ lớn.

Chuyển vị Anđecxen thể hiện trên giản đồ phân tích nhiệt như sau: Trên đường DTG xuất hiện pic cực tiểu trong khoảng nhiệt độ tương ứng với bậc thang giảm khối lượng trên đường TGA và tương ứng với hiệu ứng thu nhiệt trên đường DTA.

Những điều trình bày trên cho thấy rằng, sự chuyển vị Anđecxen trong phức rắn sẽ xảy ra khi có các điều kiện sau:

a) Tính bền nhiệt kém của các amin bị proton hóa ở cầu ngoại.

b) Khả năng tạo liên kết cho-nhận tương đối lớn của các amin với kim loại.

c) Tính bền của nguyên tử trung tâm với sự khử.

d) Tính bền nhiệt của các sản phẩm đehiđrohalogenua.

*b. **Phản ứng tách hiđrohalogenua đối với phức chất vuông phẳng***

Người ta đã nghiên cứu phản ứng tách HX của một loạt các phức vuông phẳng của Pd(II), Pt(II) dạng $(AH)_2[MCl_4]$ bằng phương pháp phân tích nhiệt. Khi nung nóng, các phức này tách 2 mol HCl từ 1 mol chất đầu và tạo thành phức điamin tương ứng:



$$(AH)_2[MCl_4]_{(r)} \longrightarrow [MA_2Cl_2]_{(r)} + 2\,HCl \qquad (3)$$

Trên giản đồ, sự đehiđrohalogenua của các phức $(AH)_2[MCl_4]$ được phản ánh bằng các pic cực tiểu trên đường DTG ở khoảng nhiệt độ tương ứng với hiệu ứng thu nhiệt trên đường DTA và các bậc thang giảm khối lượng trên đường TG phù hợp với sự tách 2 mol HCl. Các nhiệt độ bắt đầu sự phân hủy nhiệt được đưa ra trong bảng 3.9.

Bảng 3.9. Nhiệt độ bắt đầu phân hủy các phức chất $(AH)_2[MCl_4]$, (M = Pt, Pd)

A	$(AH)_2[PtCl_4]$	$(AH)_2[PdCl_4]$	$(AH)_2[PtBr_4]$	$(AH)_2[PdBr_4]$
Amoniac	210	216	220	225
Metylamin	180	205	200	225
1,2-Etilenđiamin	185	183	220	240
Piperiđin	190	202	220	235
Pyriđin	140	140	190	180
Picolin	135	150	190	190
Anilin	150	134	-	160
p-Toluiđin	130	150	-	180
m-Nitroanilin	-	152	-	175
Quinolin	132	160	190	170
8-Hiđroxiquinolin	130	160	-	-

Sự biến đổi đẳng nhiệt các phức $(AH)_2[PdCl_4]$ thành $[PdA_2Cl_2]$ diễn ra nhanh với hiệu suất chuyển 100 %. Phản ứng này có thể coi là một phương pháp thuận lợi để điều chế *trans*-$[PdA_2Cl_2]$.

Sự phân huỷ đẳng nhiệt $(AH)_2[PtCl_4]$ dẫn đến sự tạo thành dạng điamin với tất cả các phức trừ phức của NH_3, CH_3NH_2. Khi A là *p*-toluiđin, quinolin thì tạo ra phức $[PtA_2Cl_2]$ có cấu hình *trans*, khi A là etilenđiamin, picolin, anilin thì tạo ra phức *cis*-$[PtA_2Cl_2]$, khi A là pyriđin thì sản phẩm phân hủy là hỗn hợp *cis-* và *trans*-$[Pt(Py)_2Cl_2]$. Sự phân hủy nhiệt của $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ và $[Pt(MeNH_2)_2Cl_2]$ diễn ra trong khoảng nhiệt độ 180 - 300°C, có lẽ vì thế mà khi phân tích nhiệt, $(NH_4)_2[PtCl_4]$ và $(MeNH_3)_2[PtCl_4]$ không chuyển thành các điamin tương ứng mà bị phân hủy ngay thành platin clorua và platin.

Dạng các đường TG, DTA, DTG của các phức $(AH)_2[PtCl_4]$ với A: Py, picolin, quinolin cho cho thấy có sự phân nấc của sự tách HCl và chuyển amin vào cầu nội của phức. Từ sự phân tích độ nghiêng của đường cong người ta rút ra kết luận rằng tốc độ chuyển phân tử amin thứ 2 lớn hơn tốc độ chuyển của phân tử amin thứ nhất vào cầu nội.

Từ các số liệu của bảng 3.9 có thể xếp các hợp chất dạng $(AH)_2[PtCl_4]$ thành 2 nhóm. Nhóm thứ nhất tách HCl ở khoảng 180 - 220^{0}C, nhóm thứ hai tách HCl ở khoảng 70 - 160^{0}C. Người ta thấy có sự liên hệ giữa nhiệt độ bắt đầu tách HX và lực bazơ của amin cầu ngoại. Các phức tách HCl ở 180 - 220^{0}C thường chứa amin cầu ngoại với K_b cỡ 10^{-5}. Còn các phức tách HCl ở 70 - 160^{0}C - với K_b cỡ 10^{-8}.

Trong dung dịch sự thế ion halogen bằng amin trong các phức $(AH)_2[MX_4]$ tuân theo qui luật ảnh hưởng *trans* của I. I. Chernyaep và dẫn đến sự tạo thành *cis*-$[MA_2X_2]$, trong đó M là Pt(II), Pd(II). Các phức điamin $[MA_2X_2]$ của Pt(II) và Pd(II) nhận được bằng phương pháp tổng hợp ở trạng thái rắn nhờ phân huỷ nhiệt các phức $(AH)_2[MX_4]$ cũng thường có cấu hình *cis*. Tuy nhiên trong một số trường hợp có xảy ra sự đồng phân hoá thành cấu hình *trans*.

Sự phân tích nhiệt của một số phức chất monoamin dạng $[AmH][PtAmX_3]$, trong đó Am là NH_3, Py, X là Cl, Br, đã được nghiên cứu trong công trình [66]. Kết quả được liệt kê ở bảng 3.10.

Quá trình phân hủy các phức chất khan ở bảng 3.10 xảy ra qua 2 giai đoạn. Giai đoạn đầu, song song với sự tách 1 phân tử HX có kèm theo sự chuyển 1 phân tử amin vào cầu nội của phức theo sơ đồ:



$$[AmH][PtAmX_3] \longrightarrow [Pt(Am)_2X_2] + HX$$

Giai đoạn 2 xảy ra sự tách của tất cả các phối tử từ phức chất và tạo ra platin theo phản ứng:



$$[Pt(Am)_2X_2] \longrightarrow Pt + 2\,Am + X_2$$

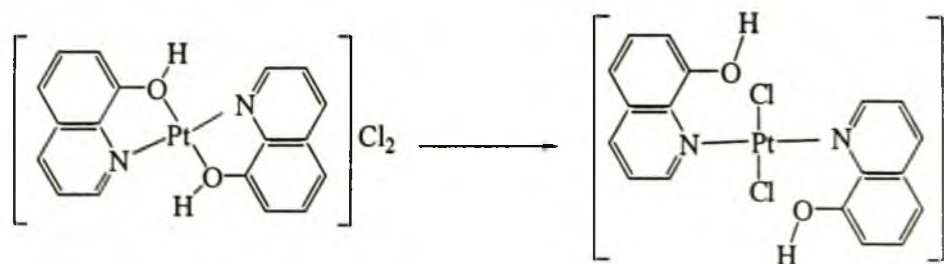
Bảng 3.10. Dữ liệu phân tích nhiệt một số phức chất monoamin dạng [AmH][PtAmX_3]

Phức chất	Hiệu ứng đehiđrat hóa			Hiệu ứng không kèm giảm khối lượng, °C	Hiệu ứng tách HX			Hiệu ứng tách (2Am+X_2)		
	Nhiệt độ, °C	Δm, % TN	Δm, % LT		Nhiệt độ, °C	Δm, % TN	Δm, % LT	Nhiệt độ, °C	Δm, % TN	Δm, % LT
$(NH_4)[Pt(NH_3)Cl_3]$				202÷210	210-290	10,00	10,83	290÷340	32,60	32,05
$(NH_4)[Pt(NH_3)Br_3]H_2O$	80÷140	3,59	3,09	170÷180	280-330	16,08	16,59	330÷450	38,30	39,19
$(PyH)[Pt(Py)Cl_3]$				-	155-230	8,33	7,91	230÷330	39,09	39,75
$(PyH)[Pt(Py)Br_3]$				175÷187	187-245	13,96	13,62	245÷330	55,31	53,54

Từ sự phân tích trên, ta thấy đối với các phức chất monoamin Pt(II) loại (AmH)[PtAX_3], sự chuyển vị Anđecxen xảy ra ở khoảng 155 - 330°C. Cần lưu ý rằng, đối với loại phức chất này trừ $(PyH)[Pt(Py)Cl_3]$, có xảy ra hiện tượng nóng chảy ở khoảng 170 ÷ 210°C (hiệu ứng thu nhiệt trên đường DTA nhưng không kèm theo sự giảm khối lượng trên đường TGA) trước khi chúng bị phân hủy.

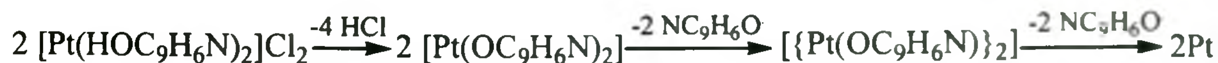
Nghiên cứu sự phân huỷ nhiệt của phức rắn $[Pt(C_9H_6NOH)_2Cl_2]$ và $[Pd(C_9H_6NOH)_2Cl_2]$ trong đó C_9H_6NOH là 8-hiđroxiquinolin người ta [54] nhận thấy có sự tách 2 phân tử HCl và tạo thành muối nội phức $[M(C_9H_6NO)_2]$.

Khi nghiên cứu tương tác của $K_2[PtCl_4]$ với 8-hiđroxiquinolin chúng tôi [67] thu được một phức chất có thành phần giống như phức $[Pt(C_9H_6NOH)_2Cl_2]$. Phức vòng đó tan khá trong nước, có kết tủa định lượng với $AgNO_3$, có độ dẫn điện phân tử là 183 $\Omega^{-1}cm^2mol^{-1}$ ứng với phức điện li 3 ion, nhưng độ dẫn điện giảm dần theo thời gian, và từ dung dịch thấy tách ra kết tủa. Chúng tôi cho rằng nó có công thức $[Pt(C_9H_6NOH)_2]Cl_2$ và trong dung dịch chúng đã bị đồng phân hoá tạo ra phức trung hoà ít tan như sau:



Trên giản đồ phân tích nhiệt của phức chất $[Pt(C_9H_6NOH)_2]Cl_2$ chúng tôi nhận thấy ở 140 - 240°C có hiệu ứng thu nhiệt với sự giảm 12% khối lượng tương ứng với sự tách 2 HX (lí thuyết là 13,1%), tức là tạo thành là muối nội phức $[Pt(C_9H_6NO)_2]$.

Tiếp theo là hiệu ứng thu nhiệt ở 240 - 340°C với sự giảm 25% khối lượng tương ứng với sự tách 1 gốc C_9H_6NO (lí thuyết là 26,1%). Cuối cùng, lại một hiệu ứng thu nhiệt ở 350 - 450°C với sự giảm 25% khối lượng tương ứng với sự tách gốc C_9H_6NO thứ hai (lí thuyết là 26,1%). Như vậy sự nhiệt phân phức $[Pt(C_9H_6NOH)_2]Cl_2$ diễn ra theo sơ đồ phản ứng sau:



$$2\,[Pt(HOC_9H_6N)_2]Cl_2 \xrightarrow{-4\,HCl} 2\,[Pt(OC_9H_6N)_2] \xrightarrow{-2\,NC_9H_6O} [\{Pt(OC_9H_6N)\}_2] \xrightarrow{-2\,NC_9H_6O} 2Pt$$

3.3.5. Sự đồng phân hóa bởi nhiệt

Sự chuyển hóa tương hỗ của các phức chất đồng phân từ lâu đã thu hút sự chú ý của các nhà hoá học. Việc nghiên cứu sự thay đổi hóa lập thể của các phức platin(II) vuông phẳng và các phức bát diện của Co(III), Cr(III) cũng như các kim loại khác không chỉ cho phép làm sáng tỏ cơ chế của các phản ứng raxemic hóa và chuyển vị không gian mà còn đóng góp quyết định vào việc xác định cơ chế của các phản ứng trao đổi và thay thế trong cầu nội của các phức chất trong dung dịch.

Sự thay đổi cấu trúc lập thể của các phức chất thể rắn hiện nay còn chưa được nghiên cứu một cách đầy đủ vì vậy trong nhiều trường hợp chưa có khả năng tiên đoán một cách chính xác về khả năng tự đồng phân hóa của hợp chất, về hướng và cả khoảng nhiệt độ mà nó xảy ra.

a. Sự đồng phân hóa các phức vuông phẳng dạng $[MA_2X_2]$ và $[MALX_2]$

Ảnh hưởng *trans* xuất hiện trong các phức rắn đã được nghiên cứu nhiều bằng phương pháp quang phổ hồng ngoại, phân tích cấu trúc Rơnghen, phân tích phổ NMR. Kết quả thu được từ các phương pháp này đã phản ánh các mặt tĩnh của các hiện tượng ảnh hưởng *trans*. Mặt động của ảnh hưởng *trans* đã được nghiên cứu nhiều trong các phức ở trong dung dịch.

Trong những năm gần đây người ta đã nghiên cứu một cách hệ thống về sự chuyển hóa phức ở dạng rắn hoặc nóng chảy. Các kết quả nhận được chỉ ra rằng có sự phụ thuộc xác định giữa hướng của sự biến đổi nhiệt và độ lớn của ảnh hưởng *trans* của các phối tử trong cầu nội. Có nghĩa là ảnh hưởng *trans* động xuất hiện trong các phản ứng của các phức ở cả thể rắn.

Những bằng chứng về sự xuất hiện ảnh hưởng *trans* động trong các phản ứng của phức ở dạng rắn đã được đưa ra. Như vào năm 1921, L. A. Chugaep và X. X. Kiltınovic đã chỉ ra rằng ở 100^0C phức $[Pt(NH_3)_3NO_2]NO_2$ rất dễ bị mất 1 phân tử amin và tạo thành *trans*-$[Pt(NH_3)_2(NO_2)_2]$. Hiện nay phản ứng này được khảo sát như 1 ví dụ điển hình của sự xuất hiện ảnh hưởng *trans* của các nhóm trong cầu nội của các phức chất platin (II).

Trong các công trình nghiên cứu của Nhicolaiep và Rubinsten đã thu được một

kết quả lí thú là: trên đường DTA của phức *cis*-$[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ có các pic tỏa nhiệt không thay đổi khối lượng, các pic đó xuất hiện là do sự chuyển hóa của phức chất sang dạng đồng phân *trans*. Sự đồng phân hóa đã được xác nhận bởi các thực nghiệm hóa học trực tiếp. Cần phải chú ý là quá trình đồng phân hóa *cis* → *trans* thường bị phức tạp hoá do có sự phân huỷ phân tử phức chất đến Pt kim loại và không loại trừ khả năng Pt kim loại sinh ra lại xúc tác cho phản ứng đồng phân hóa.

Nhiệt động học của quá trình chuyển *cis*- → *trans*-điclorođiaminplatin(II) đã được nghiên cứu trong các công trình của I. I. Chernyaep và các cộng sự [54]. Sự chênh lệch năng lượng toàn phần giữa dạng *cis* và *trans* của $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ là $\Delta H^0 = -12,6 \pm 0,8$ kJ/mol.

Các phức dạng *cis*-$[PtA_2X_2]$ với A là các amin, X là I, Br khi nung ở dạng rắn thì tỏa nhiệt, không bị phân hủy mà bị đồng phân hóa tạo ra các đồng phân *trans* tương ứng. Sự đồng phân hóa các phức chứa iot xảy ra ở 135 - 205°C còn với các phức tương tự của brom thì cao hơn 30 - 40°C. Với các phức tương tự của clo có thể sự đồng phân hóa xảy ra ở nhiệt độ cao hơn nữa vì thế sự phân hủy xảy ra trước sự đồng phân hóa.

Các công trình của Kukuskin, Xtrelin và một số tác giả khác đã xác định rằng các phức oxim của platin(II) dạng $[PtA_2X_2]$ bị đồng phân hóa ở nhiệt độ thấp hơn các phức amin. Điều đó cho phép thực hiện được sự chuyển *cis*-$[PtA_2Cl_2]$ → *trans*-$[PtA_2Cl_2]$ (trong đó A là xyclopentanoxim và xyclohecxanoxim) và chứng tỏ rằng sự đồng phân hoá các phức chất clo diễn ra tương tự các phức chất của iot và brom.

Việc thay các ion clo trong cầu nội bằng các ion sunfuxyanua không làm thay đổi hướng của sự đồng phân hóa. Phức *cis*-$[PtPy_2(SCN)_2]$ chuyển một cách định lượng thành dạng *trans* với hiệu ứng tỏa nhiệt.

V. A. Palkin và cộng sự đã chỉ ra rằng sự sai khác tuyệt đối của entropi của các phức đồng phân *cis*- và *trans*-$[Pt(NH_3)_2X_2]$ là không lớn. Ở 298,15° K sự sai khác về giá trị T.ΔS của các đồng phân là 1,7 kJ/ mol với các phức của clo, là 2,1 kJ/mol với các phức của brom. Điều đó cho thấy rằng hướng của các phản ứng đồng phân hóa *cis*-$[PtA_2X_2]$ thành *trans*-$[PtA_2X_2]$ được xác định chủ yếu bằng đại lượng entanpi của phản ứng.

Các phức của palađi(II) thường kém bền hơn so với các phức của platin(II). Vì vậy sự đồng phân hóa các phức $[PdA_2X_2]$ ở dạng rắn xảy ra dễ dàng hơn so với các phức của platin(II). Thực tế trong dung dịch nước thì *cis*-$[Pd(NH_3)_2Cl_2]$ dễ chuyển thành đồng phân *trans*. Coe J. S. và Lyone J. R. đã chứng tỏ rằng sự tổng hợp *cis*-$[Pd(NH_3)_2X_2]$, trong đó X là Cl, Br, I, gặp nhiều khó khăn và mức độ khó khăn tăng từ Cl → Br → I. Như vậy từ thực nghiệm đã rút ra qui tắc: sự đồng phân hóa các phức dạng $[MA_2X_2]$ trong đó M là Pt (II), Pd(II); A là các amin, X là các halogen

hoặc sunfuaxyanua xảy ra theo hướng tạo thành phức chất mà trong đó các amin được sắp xếp đối diện với phối tử có ảnh hưởng *trans* mạnh nhất. Theo qui tắc này, khi nung nóng nếu sự phân hủy phức chất chưa xảy ra thì dạng *cis*-$[MA_2X_2]$ sẽ được chuyển thành dạng *trans*.

Sự nghiên cứu bằng phương pháp nhiệt kí các chất đồng phân dạng $[Pt(R_2SO)AX_2]$ trong đó X là Cl, Br chỉ ra rằng, các hợp chất có cấu hình *trans* khi nung nóng ở trạng thái tinh thể không bị giảm khối lượng mà bị đồng phân hóa thành phức có cấu hình *cis* tương ứng [54].

Như vậy ta thấy rằng mặc dù trong trường hợp phức sunfoxitamin xảy ra không phải là sự đồng phân hóa *cis* → *trans* mà là ngược lại *trans* → *cis*, nhưng hướng của quá trình vẫn phù hợp với qui tắc đã đưa ra. Tức là quá trình đồng phân hóa đi theo hướng tạo thành các phức chất mà trong đó amin được sắp xếp đối diện với phối tử có ảnh hưởng *trans* lớn nhất (ảnh hưởng *trans* của diankylsunfoxit cao hơn của clo và brom).

Qui tắc về hướng của sự đồng phân hóa không chỉ đúng với các phức amino mà còn đúng với các phức photphin của Pt(II) và Pd(II) có chứa các phối tử trung hòa hoặc tích điện có ảnh hưởng *trans* cao.

b. Sự chuyển hóa nhiệt của các phức dạng muối Magnuc và Vokelen

Khi nghiên cứu các phức thioete của platin(II), L. A. Chugaep và B. M. Xubotin đã phát hiện rằng, các hợp chất dạng $[Pt(RSC_2H_4SR)_2][PtCl_4]$ (R là CH_3-, C_2H_5-, C_3H_7-) khi đun nóng ở trạng thái tinh thể bị chuyển thành phức chất trung hoà theo phản ứng:



$$[Pt(RSC_2H_4SR)_2][PtCl_4] \longrightarrow 2\,[Pt(RSC_2H_4SR)Cl_2]$$

Sự chuyển này cũng xảy ra với các phức của brom. Các phức của bromo và clorođimetylsunfit $[Pt(DMS)_4][PtCl_4]$ chuyển thành phức không mang điện ngay ở nhiệt độ phòng. L. A. Chugaep và P. N. Tiari cũng giải thích sự thay đổi màu khi nung ở thể rắn phức $[Pt(CNC_6H_5)_4][PtCl_4]$ do L. Ramberg điều chế được. Họ đã mô tả sự biến đổi nhiệt của nó bằng phương trình:



$$[Pt(CNC_6H_5)_4][PtCl_4] \longrightarrow 2\,[Pt(CNC_6H_5)_2Cl_2]$$

Phức chất metylnitril tương tự ở thể rắn cũng chuyển thành phức đơn nhân $[Pt(CNCH_3)_2Cl_2]$.

Khi nghiên cứu phản ứng loại trên, L. A. Chugaep và N. K. Psenhisư đã xác định được rằng muối màu xanh Magnuc $[Pt(NH_3)_4][PtCl_4]$ ở khoảng 270°C chuyển thành $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ và bị phân hủy một phần thành Pt kim loại. Người ta cũng đã chứng tỏ rằng muối Vokelen $[Pd(NH_3)_4][PdCl_4]$ khi đun nóng lâu ở 100°C thì chuyển thành $[Pd(NH_3)_2Cl_2]$.

Phản ứng chuyển phức 2 nhân thành phức đơn nhân như đã xem xét ở trên là có tính chất tổng quát cho các phức có cấu tạo kiểu như muối Magnuc.

Kukuskin, Buđanova, Kotrennicop đã tổng hợp và nghiên cứu sự thay đổi cấu trúc của 17 phức dạng $[Pt(RSC_nH_{2n}SR)_2][PtX_4]$ trong đó X là Cl, Br. Giản đồ nhiệt của tất cả các phức này có nét đặc trưng là trên đường DTA có pic phù hợp với hiệu ứng tỏa nhiệt nhưng không làm thay đổi khối lượng. Tương tự như các phức bis-đithioete, trên đường DTA của nhiều phức chất khác của platin như bis-điphotphin $[Pt(Ph_2PC_2H_4Ph)_2][PtCl_4]$; bis-photphin-thioete $[Pt(Ph_2PC_2H_4SC_2H_5)_2][PtCl_4]$, các photphin $[Pt(PPhEt_2)_4][PtCl_4]$, $[Pt(PPh_2Et)_4][PtX_4]$ và triankylphotphit $[Pt\{P(OR)_3\}_4][PtCl_4]$, người ta thấy có các pic tỏa nhiệt ứng với sự chuyển hóa không có sự thay đổi khối lượng theo phương trình:



$$[PtL_2L'_2]\,[PtX_4] \longrightarrow 2\,[PtLL'X_2]$$

Các phức của palađi dạng muối Vokelen cả với monoamin hoặc điamin như $[Pd(en)_2][PdCl_4]$ và các phức hỗn tạp Pt - Pd như $[PdA_4][PtX_4]$ và $[PtA_4][PdX_4]$ trong đó A là NH_3, CH_3NH_2, $C_2H_5NH_2$, $1/2(H_2NC_2H_4NH_2)$, X là Cl, Br khi nung nóng cũng tạo thành phức đơn nhân kiểu $[PtA_2X_2]$ và $[PdA_2X_2]$ giống như trường hợp muối Magnuc.

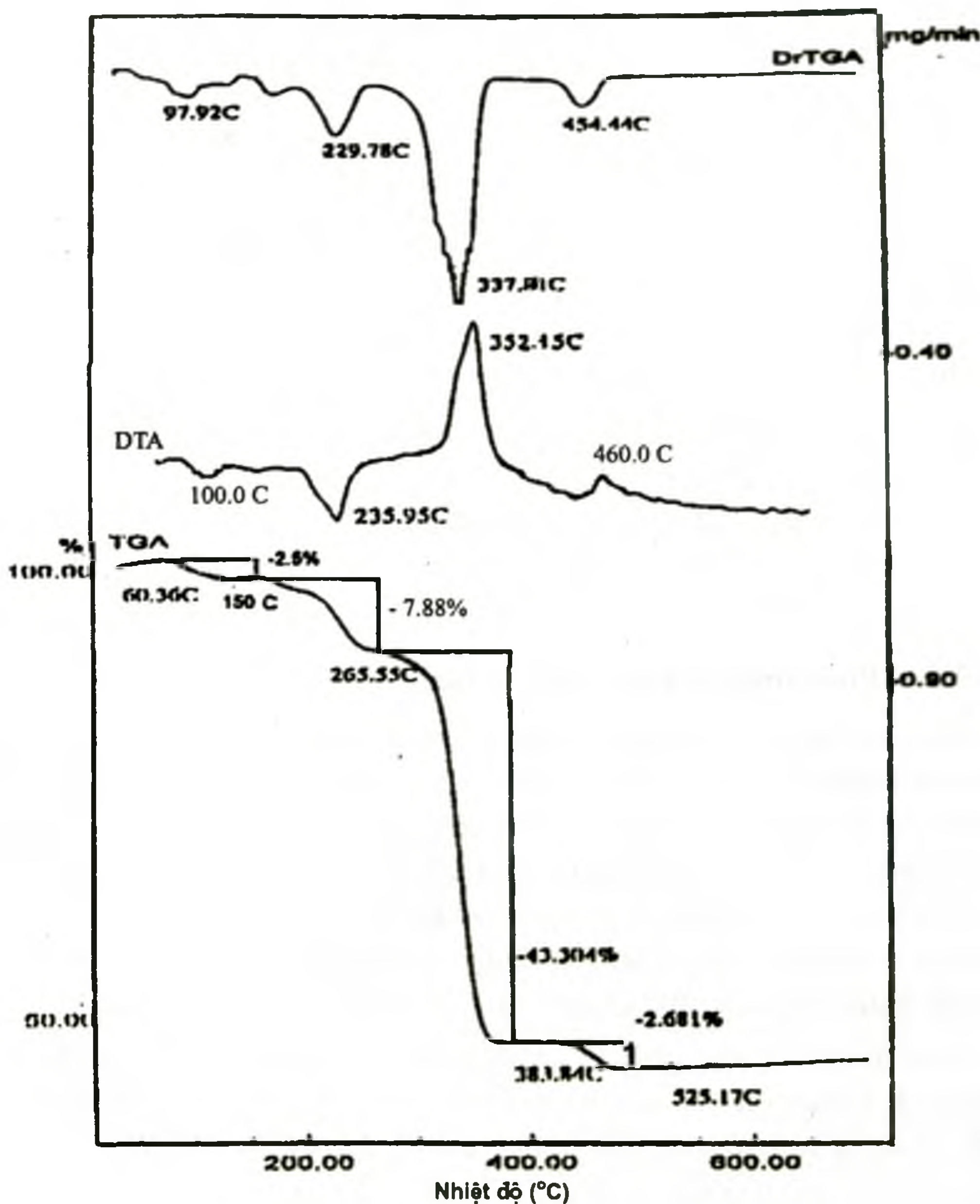
Như vậy có thể kết luận là các phức của platin dạng muối Magnuc $[PtL_4][PtX_4]$ hoặc của palađi dạng muối Vokelen $[PdL_4][PdX_4]$ trong đó L là các amin, photphin, photphit, izonitril, thioete, X là các halogen, khi nung nóng ở trạng thái rắn bị chuyển thành phức đơn nhân trung hoà dạng $[ML_2X_2]$. Đó là một hiện tượng phổ biến có tính qui luật.

3.3.6. Phản ứng tách các phối tử khác

Tùy theo mục đích nghiên cứu người ta có thể ghi giản đồ phân tích nhiệt trong khí quyển không khí, N_2, khí hiếm, CO_2, CO... Trong từng điều kiện ở đó có thể xảy ra phản ứng tự oxi hóa - khử của phức chất hoặc phản ứng oxi hóa - khử của phức chất với chất khí trong môi trường. Quá trình phân hủy phức chất bao gồm: sự đứt một số liên kết cũ, hình thành một số liên kết mới, sự tạo ra các hợp chất khí bay đi và một số chất bền như oxit kim loại, cacbonat kim loại hoặc kim loại... Đồng thời quá trình phân hủy phức chất có thể xảy ra một hoặc nhiều giai đoạn.

Quá trình tách các phối tử không phải nước thường rất phức tạp, không đơn giản là tách hoàn toàn các phối tử ra khỏi ion trung tâm và tạo thành sản phẩm khí bay đi mà cũng bao gồm sự đứt một số liên kết cũ, hình thành một số liên kết mới, tạo ra các hợp chất khí bay đi và một số chất bền như cacbonat, oxit hoặc kim loại. Những quá trình đó có thể xảy ra một hoặc nhiều giai đoạn và xảy ra theo các phản ứng khác nhau tuỳ thuộc vào khí quyển quanh chúng.

Dựa trên giản đồ phân tích nhiệt của các phức chất fomat của Co(II), Mn(II), Cr(III) (hình 3.7), Fe(III) (hình 3.6) chúng tôi nhận thấy trên đường DTA sau 2 hiệu ứng thu nhiệt với sự tách nước kết tinh và nước phối trí (đã phân tích ở các mục 3.3.2 và 3.3.3) xuất hiện 1 hiệu ứng tỏa nhiệt khá mạnh tương ứng với sự giảm mạnh khối lượng trên đường TGA và 1 pic khá lõm trên đường DTGA trải ra trong một khoảng nhiệt độ không cao (từ 170 ÷ 320°C, riêng phức chất của Cr(III) là từ 266 ÷ 384). Điều đó chứng tỏ các phức chất fomat kém bền nhiệt [68].

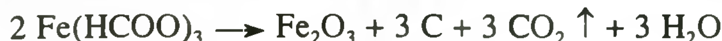


Hình 3.7. Giản đồ phân tích nhiệt của phức chất $[Cr(HCOO)_3(H_2O)].1/3H_2O$.

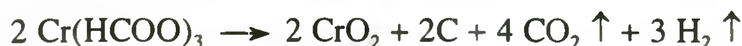
Hiện tượng tỏa nhiệt mạnh trên đường DTA có lẽ do quá trình tách các phối tử fomat có kèm theo sự hình thành pha sản phẩm rắn kim loại oxit bền. Sự phân hủy đã được tiến hành trong bầu khí quyển N_2, dựa vào % giảm khối lượng, có thể đề nghị rằng phản ứng tách các phối tử fomat trong các phức chất nghiên cứu như sau:



$$2\ M(HCOO)_2 \rightarrow 2\ MO + C + 3\ CO_2\uparrow + 3\ H_2\uparrow \text{ (M là Co(II, Mn(II))}$$



$$2\ Fe(HCOO)_3 \rightarrow Fe_2O_3 + 3\ C + 3\ CO_2\uparrow + 3\ H_2O$$



$$2\ Cr(HCOO)_3 \rightarrow 2\ CrO_2 + 2C + 4\ CO_2\uparrow + 3\ H_2\uparrow$$

Riêng đối với các phức chất fomiat của CrIII), sau khi tách các phối tử fomat (266 ÷ 384°C), ở nhiệt độ cao hơn còn xảy ra quá trình phân hủy CrO_2:



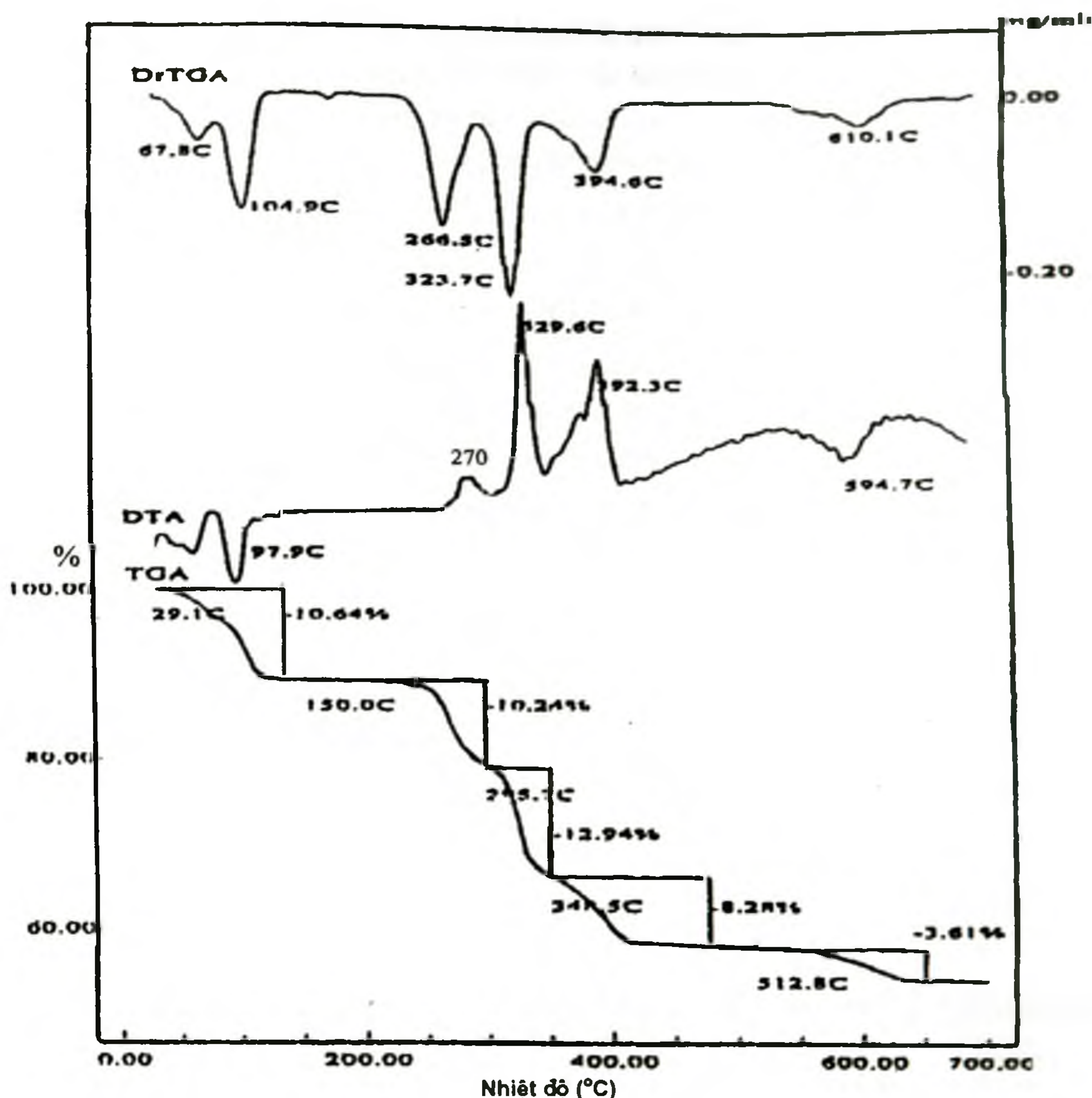
$$2\ CrO_2 \rightarrow Cr_2O_3 + 1/2\ O_2$$

Kết quả tính toán % khối lượng bay đi theo phản ứng khá phù hợp với kết quả chỉ ra trên giản đồ phân tích nhiệt (bảng 3.12).

Bảng 3.12. Kết quả phân tích nhiệt các phức chất fomat trong khí quyển nitơ

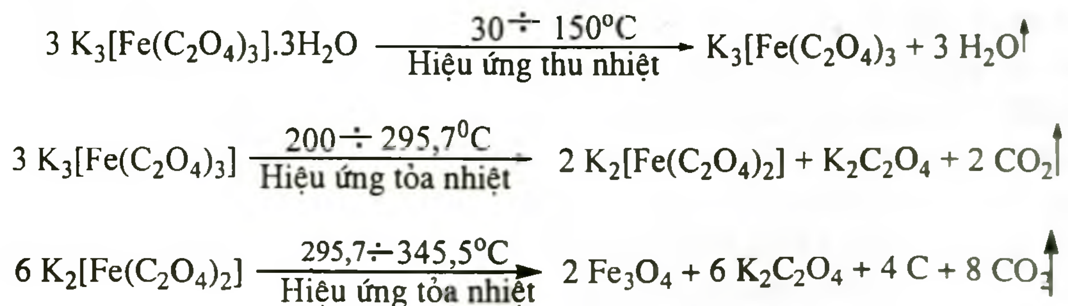
Công thức phân tử	Tách nước kết tinh			Tách nước phối trí			Tách các phần còn lại			
	Nhiệt độ,°C	Δm (%)		Nhiệt độ, °C	Δm (%)		Nhiệt độ, °C	Sản phẩm khí	Δm (%)	
		TN	LT		TN	LT			TN	LT
$[Mn(HCOO)_2(H_2O)_2]$				100÷160	18,7	19,8	170÷300	CO_2, H_2	35,0	37,5
$[Co(HCOO)_2(H_2O)_2]$				100÷160	19,6	19,4	170÷300	CO_2, H_2	35,9	36,7
$[Cr(HCOO)_3(H_2O)]$ $1/3H_2O$	75÷150	2,5	2,8	150÷266	7,9	8,5	266÷384 384÷525	CO_2, H_2 O_2	43,3 2,68	43,13 3,79
$[Fe(HCOO)_3(H_2O)]$ $1/3H_2O$	70÷121	3,0	2,8	121÷168	8,5	8,4	168÷280	CO_2, H_2O	41,8	43,3
$[Ni(HCOO)_2(H_2O)_2]$				100÷180	20,6	19,5	140÷250	CO_2, H_2O	44,5	42,4

Sự phân hủy nhiệt các phức chất trioxalato của Cr(III), Mn(III) và Fe(III) trong không khí và trong khí quyển nitơ đã được nghiên cứu [69, 70]. Song kết quả phân tích nhiệt của các phức chất đó còn có những vấn đề chưa được thống nhất. Dựa trên giản đồ phân tích nhiệt trong khí quyển nitơ các phức chất trioxalato của Cr(III), Mn(III) và Fe(III) do chúng tôi tổng hợp thì sự tách nước kết tinh xảy ra ở khoảng nhiệt độ 50 ÷ 150°C. Ở nhiệt độ cao hơn quá trình phân tích nhiệt của chúng khá phức tạp. Trên đường DTA của các phức chất sau hiệu ứng tách nước kết tinh, còn xuất hiện liên tiếp 3 hiệu ứng tỏa nhiệt. Riêng đối với phức chất của Fe(III) còn xuất hiện thêm 1 hiệu ứng thu nhiệt ở gần 600°C (hình 3.8).



Hình 3.8. Giản đồ phân hủy nhiệt của phức $K_3[Fe(C_2O_4)_3].3H_2O$.

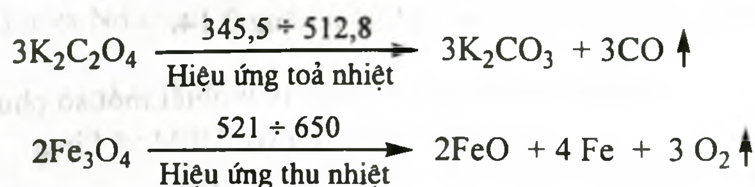
Dựa vào phần trăm giảm khối lượng và kết hợp với kết qủa nghiên cứu sản phẩm phân hủy bằng phương pháp nhiễu xạ tia X của các tác giả khác, chúng tôi cho rằng, quá trình phân hủy nhiệt của phức chất $K_3[Fe(C_2O_4)_3].3H_2O$ xảy ra các giai đoạn như sau:



$$3\ K_3[Fe(C_2O_4)_3].3H_2O \xrightarrow[\text{Hiệu ứng thu nhiệt}]{30 \div 150^oC} K_3[Fe(C_2O_4)_3 + 3\ H_2O\uparrow$$

$$3\ K_3[Fe(C_2O_4)_3] \xrightarrow[\text{Hiệu ứng tỏa nhiệt}]{200 \div 295,7^0C} 2\ K_2[Fe(C_2O_4)_2] + K_2C_2O_4 + 2\ CO_2\uparrow$$

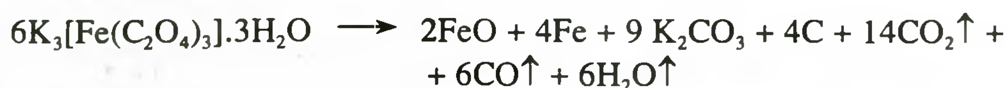
$$6\ K_2[Fe(C_2O_4)_2] \xrightarrow[\text{Hiệu ứng tỏa nhiệt}]{295,7 \div 345,5^oC} 2\ Fe_3O_4 + 6\ K_2C_2O_4 + 4\ C + 8\ CO_2\uparrow$$



$$3K_2C_2O_4 \xrightarrow[\text{Hiệu ứng toả nhiệt}]{345,5 \div 512,8} 3K_2CO_3 + 3CO\uparrow$$

$$2Fe_3O_4 \xrightarrow[\text{Hiệu ứng thu nhiệt}]{521 \div 650} 2FeO + 4\,Fe + 3\,O_2\uparrow$$

Phương trình tổng cộng của quá trình phân hủy phức chất $K_3[Fe(C_2O_4)_3].3H_2O$ như sau:



$$6K_3[Fe(C_2O_4)_3].3H_2O \longrightarrow 2FeO + 4Fe + 9\,K_2CO_3 + 4C + 14CO_2\uparrow + $$
$$+ 6CO\uparrow + 6H_2O\uparrow$$

Kết qủa phân tích nhiệt của phức chất $K_3[Fe(C_2O_4)_3].3H_2O$ được liệt kê ở bảng 3.13.

Bảng 3.13. Kết quả phân tích nhiệt của phức chất $K_3[Fe(C_2O_4)_3].3H_2O$

Hiệu ứng	Nhiệt độ tách cấu tử, °C	Dự đoán cấu tử bị tách	Độ giảm khối lượng, %	
			Thực nghiệm	Lí thuyết
Hiệu ứng thu nhiệt	29 ÷ 150	H_2O	10,64	10,99
Hiệu ứng tỏa nhiệt	200 ÷ 295,7	CO_2	10,24	10,48
Hiệu ứng tỏa nhiệt	295,7 ÷ 345,5	CO_2	13,94	13,98
Hiệu ứng tỏa nhiệt	345,5 ÷ 512,8	CO	8,28	8,55
Hiệu ứng thu nhiệt	512,8 ÷ 650	O_2	3,61	3,81

Còn đối với phức chất của Cr(III) và Mn(III) phương trình tổng cộng của quá trình phân hủy nhiệt như sau:



$$3K_3[M(C_2O_4)_3].3H_2O \longrightarrow M_2O_3 + 3K_2CO_3 + C + 4CO_2\uparrow + 4CO\uparrow + 3H_2O\uparrow$$

Sự phân tích nhiệt các phức tactrat của Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn hóa trị II trong không khí và trong agon đã được nghiên cứu bằng các phương pháp TG, DTG, DTA [71].

Sự phân tích nhiệt phức chất chứa phối tử 2-naphtoic với các ion đất hiếm(III) đã được W. Brzyska và A. Kula nghiên cứu. Các tác giả đã đề nghị, đối với phức chất của La(III), sự phân hủy nhiệt đầu tiên tạo thành muối cacbonat $La_2(CO_3)_3$, sau đó thành oxit La_2O_3. Còn đối với phức chất của các ion đất hiếm khác, sự phân hủy trực tiếp thành các oxit của kim loại tương ứng không qua giai đoạn tạo thành muối cacbonat.

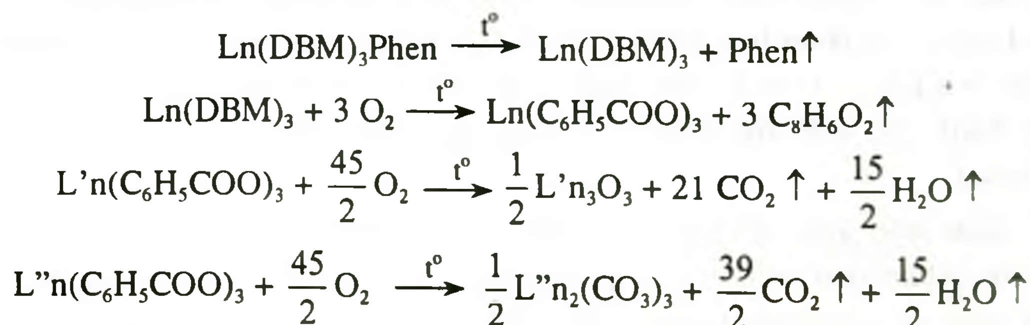
Dựa trên giản đồ phân tích nhiệt các phức chất của ion đất hiếm(III) chứa đibenzeoylmetanat (DMB) và *o*-phenantrolin (Phen) trong không khí, tác giả [72] đề nghị rằng, sự tách Phen và phân hủy DBM xảy ra gần như liền nhau, sản phẩm cuối cùng là oxit hoặc muối cacbonat của ion đất hiếm tương ứng. Kết quả phân tích nhiệt

các phức chất nghiên cứu được liệt kê ở bảng 3.14.

Bảng 3.14. Kết quả phân tích nhiệt một số phức chất ion đất hiếm (III) với DBM và Phen

Phức chất	Nhiệt độ tách cấu tử, (°C)	Dự đoán cấu tử bị tách (số mol cấu tử/mol phức)	Độ giảm khối lượng (%)	
			Lí thuyết	Thực nghiệm
$La(DBM)_3$ Phen	190 - 300	Phen	18,2	17,0
	300 - 440	3 $C_8H_6O_2$	31,0	31,5
	440 - 550	19,5 CO_2 + 7,5 H_2O	27,6	29,5
	550 - 700	1,5 CO_2	6,7	4,0
		Còn lại (oxit)	16,5	18,0
$Nd(DBM)_3$ Phen	200 - 340	Phen + $C_8H_6O_2$	28,4	28,0
	340 - 460	2 $C_8H_6O_2$	20,5	20,0
	460 - 550	19,5 CO_2 + 7,5 H_2O	27,5	30,0
	550 - 650	1,5 CO_2	6,6	4,0
		Còn lại (oxit)	17,0	18,0
$Er(DBM)_3$	180 - 315	Phen + $C_8H_6O_2$	27,8	28,0
	315 - 400	2 $C_8H_6O_2$	20,1	23,0
	400 - 650	21 CO_2 + 7,5 H_2O	33,4	31,5
		Còn lại (oxit)	18,8	17,5
$Y(DBM)_3$ Phen	200 - 429	Phen + $C_8H_6O_2$	51,8	54,9
	429 - 600	19,5 CO_2 + 7,5 H_2O	29,1	29,2
		Còn lại (cacbonat)	19,1	15,8

Các tác giả trên đề nghị rằng phản ứng phân hủy nhiệt của các phức chất có thể xảy ra theo sơ đồ sau:



$$Ln(DBM)_3Phen \xrightarrow{t^o} Ln(DBM)_3 + Phen\uparrow$$

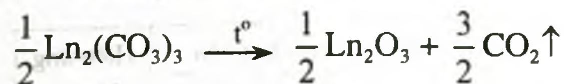
$$Ln(DBM)_3 + 3\,O_2 \xrightarrow{t^o} Ln(C_6H_5COO)_3 + 3\,C_8H_6O_2\uparrow$$

$$L'n(C_6H_5COO)_3 + \frac{45}{2}O_2 \xrightarrow{t^o} \frac{1}{2}L'n_2O_3 + 21\,CO_2\uparrow + \frac{15}{2}H_2O\uparrow$$

$$L''n(C_6H_5COO)_3 + \frac{45}{2}O_2 \xrightarrow{t^o} \frac{1}{2}L''n_2(CO_3)_3 + \frac{39}{2}CO_2\uparrow + \frac{15}{2}H_2O\uparrow$$

ở đây Ln là La, Er và Y, L'n là Er, L" là La, Nd và Y.

Sau đó đối với La và Nd muối cacbonat lại bị phân hủy thành oxit:



$$\frac{1}{2}Ln_2(CO_3)_3 \xrightarrow{t^o} \frac{1}{2}Ln_2O_3 + \frac{3}{2}CO_2\uparrow$$

Tác giả [73, 74] đã nghiên cứu giản đồ phân tích nhiệt các phức chất của một số nguyên tố đất hiếm với L-phenylamine (HPhe) loại $H_3[Ln(Phe)_3(NO)_3].nH_2O$ (ở đây Ln là La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu; Phe là gốc $C_6H_5–CH_2–CH(NH_2)–COO^-$). Các giản đồ phân tích nhiệt của các phức chất có dạng giống nhau. Trên các giản đồ đều xuất hiện hiệu ứng thu nhiệt ở khoảng 84 ÷ 115°C và 2 hiệu ứng tỏa nhiệt. Hiệu ứng tỏa nhiệt thứ nhất ở khoảng 164 ÷ 185°C, hiệu ứng tỏa nhiệt thứ hai ở khoảng 447 ÷ 484°C. Dựa vào độ giảm khối lượng trên đường TGA, tác giả đề nghị hiệu ứng thu nhiệt tương ứng với sự tách 2 phân tử nước kết tinh từ phức chất của lantan và tách 3 phân tử nước kết tinh từ phức chất của các nguyên tố đất hiếm khác. Hiệu ứng tỏa nhiệt thứ nhất liên quan đến quá trình phối tử nitrat bị phân hủy thành hỗn hợp NO_2 và O_2 bay đi. Hiệu ứng tỏa nhiệt thứ hai tương ứng với quá trình phân hủy cuối cùng của phức chất: phen bị tách ra và bị đốt cháy, pha rắn còn lại là oxit đất hiếm.

Qua một số ví dụ trên ta thấy, các phức chất của kim loại chuyển tiếp họ d và họ f với các phối tử hữu cơ trong thành phần có chứa oxi như gốc axit, xeton... khi phân hủy bởi nhiệt thường tạo ra một số trong các sản phẩm sau: cabonat kim loại, oxit kim loại, kim loại, C, CO, C_2H_4, H_2, H_2O, CO_2.

Mục 3.3.4 đã cho thấy khi phân huỷ nhiệt, các phức chất monoamin loại $(AmH)[PtX_3Am]$ đầu tiên bị tách HX kèm theo chuyển vị Anđexen. Các phức chất monoamin loại $K[PtX_3Am]$ bị phân huỷ nhiệt theo một cách khác hẳn (bảng 3.15) [75].

Trên giản đồ nhiệt của các phức chất P1, P2, P3, P5, P7 đều quan sát thấy hiệu ứng tỏa nhiệt ở khoảng nhiệt độ 175 ÷ 260°C không kèm theo sự giảm khối lượng của mẫu, đối với các phức chất P4 và P7 không thấy xuất hiện hiệu ứng tỏa nhiệt này (bảng 3.15).

Để giải thích nguyên nhân xuất hiện hiệu ứng tỏa nhiệt trên chúng tôi [75] đã nung các mẫu phức chất khan ở nhiệt độ của hiệu ứng trong vòng nhiều giờ. Khi đó, màu của các phức chất đều biến đổi, từ màu da cam thành đen, nhưng khối lượng của các mẫu thì không đổi. Tiến hành ghi giản đồ nhiễu xạ tia X cho thấy, đối với các phức chất P1, P2, P3, sản phẩm thu được gồm Pt, KCl, $K_2[PtCl_6]$, $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$, đối với phức chất P5 - gồm Pt, KBr, $K_2[PtBr_6]$ và $[Pt(NH_3)_2Br_2]$, đối với phức chất P7 - gồm Pt, KBr, $K_2[PtBr_6]$ và $[Pt(Py)_2Br_2]$. Như vậy hiệu ứng tỏa nhiệt không kèm theo sự giảm khối lượng của các phức trên là do phản ứng tự oxi hoá khử mà trong đó không có sản phẩm nào bị tách khỏi pha rắn như sau:



$$4\ K[PtAmX_3] \longrightarrow Pt + K_2[PtX_6] + 2\ KBr + 2\ [Pt(Am)_2X_2]$$

Bảng 3.15. Kết qủa phân tích nhiệt các phức chất $K[PtAmX_3]$.n H_2O

Phức chất	Kí hiệu	Hiệu ứng dehiđrat hóa			Hiệu ứng không kèm sự giảm khối lượng, °C	Hiệu ứng tách (1Am+1X)		
		Nhiệt độ, °C	Độ giảm khối lượng (Δm, %)			Nhiệt độ, °C	Độ giảm khối lượng (Δm, %)	
			Thực nghiệm	Lí thuyết			Thực nghiệm	Lí thuyết
$K[Pt(NH_3)Cl_3]$	P1				253÷260	300÷340	14,38	14,67
$K[Pt(CH_3NH_2)Cl_3]$	P2				195÷205	205÷275	18,40	17,90
$K[Pt(C_2H_5NH_2)Cl_3].H_2O$	P3	60÷100	4,06	4,46	175÷190	190÷302	21,89	19,95
$K[Pt(C_6H_5NH_2)Cl_3].H_2O$	P4	70÷105	2,98	3,99	-	260÷341	27,47	28,46
$K[Pt(NH_3)Br_3].H_2O$	P5	70÷110	3,02	3,54	208÷218	270÷480	19,95	19,05
$K[Pt(Py)Cl_3$	P6				-	278÷320	24,95	27,29
$K[Pt(Py)Br_3$	P7				248÷253	253÷320	28,18	28,75

Tiếp theo trên giản đồ phân tích nhiệt của tất cả các phức chất từ P1 đến P7 đều xuất hiện hiệu ứng thu nhiệt kèm theo sự giảm khối lượng của mẫu. Kết quả phân tích nhiễu xạ tia X cho thấy, đối với phức chất loại $K[Pt(Am)Cl_3]$, trong sản phẩm phân huỷ chứa các chất: Pt, KCl, $K_2[PtCl_6]$; đối với phức chất loại $K[Pt(Am)Br_3]$ - chứa các chất: Pt, KBr, $K_2[PtBr_6]$. Như vậy đối với các phức chất P1, P2, P3, P5, P7, hiệu ứng thu nhiệt này liên quan đến sự tách toàn bộ phối tử Am và X_2 ra khỏi phức chất đihalogenođiaminplatin (II):



$$[Pt(Am)_2X_2] \longrightarrow Pt + 2\ Am\uparrow + X_2\uparrow$$

Như vậy phương trình tổng cộng các quá trình phân hủy của phức chất P1, P2, P3, P5, P7 như sau:



$$4\ K[PtAmX_3] \longrightarrow 3\ Pt + K_2[PtX_6] + 2\ KX + 4\ Am\uparrow + 2\ X_2\uparrow$$

Còn đối với phức chất P4 và P6 quá trình tự oxi hóa - khử và quá trình tách Am, X_2 ra khỏi phức chất xảy ra đồng thời. Do đó, sự phân hủy nhiệt của 2 phức chất trên xảy ra theo phương trình giống như phương trình tổng cộng các quá trình phân hủy của phức chất P1, P2, P3, P5, P7, nên trên giản đồ nhiệt không thấy có hiệu ứng tỏa nhiệt không kèm theo sự giảm khối lượng.

Trên giản đồ nhiệt của tất cả các phức chất đến 600°C không xuất hiện thêm hiệu ứng và khối lượng của mẫu không bị thay đổi.

Những điều trình bày trên đây cho thấy phương pháp phân tích nhiệt không những giúp xác định thành phần mà còn cho biết nhiều thông tin về cấu tạo và tính chất của phức chất.

Chương 4
PHƯƠNG PHÁP PHỔ HẤP THỤ ELECTRON

4.1. BỨC XẠ VÀ SỰ HẤP THỤ BỨC XẠ

4.1.1. Bức xạ điện từ

Bức xạ điện từ được đặc trưng bởi ***bước sóng λ*** (quãng đường mà nó đi được sau mỗi dao động đầy đủ), hoặc ***tần số ν*** (số dao động trong một giây). Chúng liên hệ với nhau bởi biểu thức sau:

$$\nu.\lambda = c \qquad (4.1)$$

c là tốc độ ánh sáng (trong chân không $c = 2{,}99.10^{10}$ cm/s)

Để tránh phải dùng những số rất lớn chỉ tần số, người ta sử dụng ***số sóng*** $\bar{\nu}$ (là số dao động trên 1 cm):

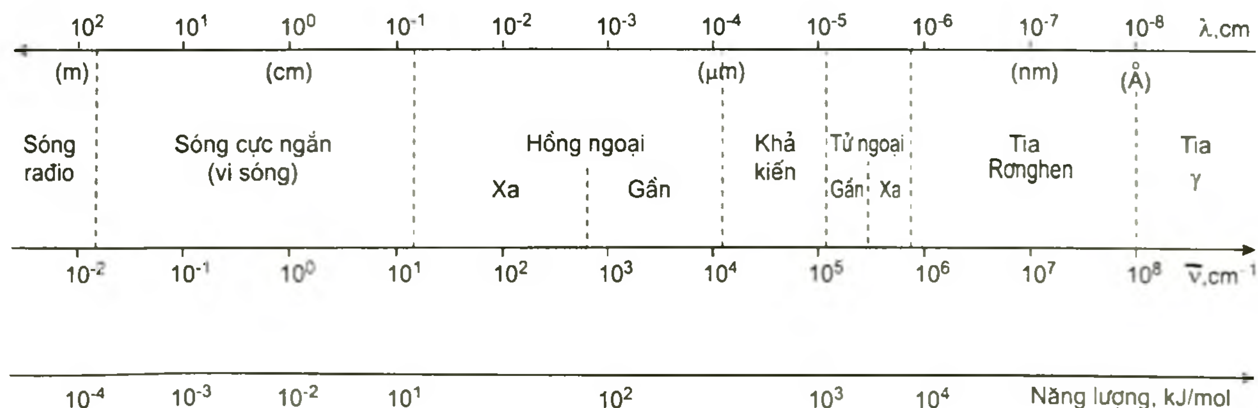
$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c} \qquad (4.2)$$

Năng lượng ε của lượng tử tỉ lệ với tần số ν và được tính như sau:

$$\varepsilon = h\nu = hc\bar{\nu} = \frac{hc}{\lambda} \qquad (4.3)$$

h là *hằng số Plank* (M.Planck), $h = 6{,}626.10^{-34}$ J.s.

Biểu thức (4.3) cho thấy *năng lượng của bức xạ tỉ lệ thuận với tần số và số sóng, tỉ lệ nghịch với bước sóng* (hình 4.1).

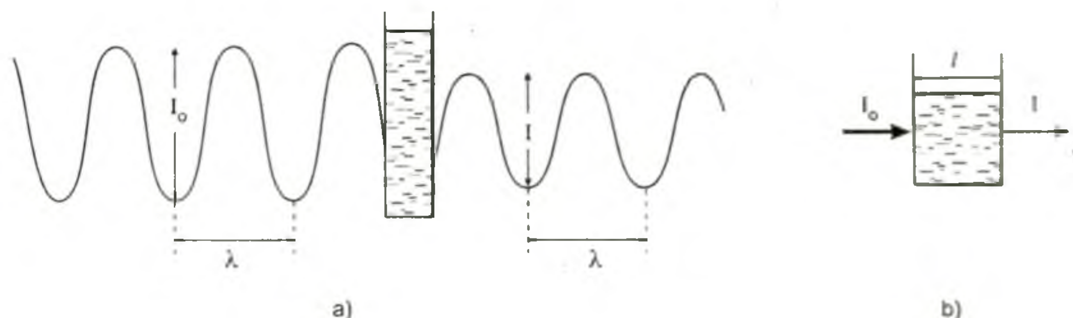


Hình 4.1. Bức xạ điện từ, bước sóng, số sóng và năng lượng tương ứng.

Bức xạ điện từ bao gồm các sóng điện từ có bước sóng biến đổi trong khoảng rất rộng: từ cỡ met ở sóng radio, đến cỡ Å (10^{-8} cm) ở tia Rơnghen hoặc nhỏ hơn nữa. Toàn bộ dải sóng đó được chia thành các vùng phổ khác nhau (hình 4.1). Mắt người chỉ cảm nhận được một vùng phổ điện từ rất hẹp, đó là vùng khả kiến (nhìn thấy) bao gồm các bức xạ có bước sóng 396 ÷ 760 nm (thường lấy tròn là 400 ÷ 800 nm).

4.1.2. Định luật hấp thụ bức xạ

Theo thuyết sóng, cường độ của bức xạ tỉ lệ với biên độ sóng. Khi bức xạ truyền qua môi trường không trong suốt (đối với nó) thì nó bị hấp thụ một phần, biên độ sóng bị giảm đi, ta nói cường độ của bức xạ giảm. Theo thuyết hạt, cường độ bức xạ được xác định bởi số hạt photon. Chùm tia bức xạ mạnh (cường độ lớn) thì ứng với dòng photon dày đặc. Khi bức xạ đi qua chất hấp thụ thì một số hạt photon bị giữ lại, mật độ dòng photon bị giảm đi, tia bức xạ đi qua sẽ có cường độ nhỏ đi. Sự hấp thụ làm giảm cường độ của bức xạ nhưng không làm giảm tần số của nó (hình 4.2a).



Hình 4.2. a- Hấp thụ làm giảm biên độ sóng nhưng không làm thay đổi bước sóng; b- Tia tới I_0, lớp chất hấp thụ với bề dày l , tia ló I.

Khi một chùm tia đơn sắc, song song, có cường độ I_0, chiếu thẳng góc lên bề dày l của một môi trường hấp thụ, thì sau khi đi qua lớp chất hấp thụ này, cường độ của nó giảm còn I (hình 4.2b). Thực nghiệm cho thấy rằng sự liên hệ giữa I_O và I được biểu diễn bởi phương trình sau:

$$\lg\frac{I_O}{I} = \varepsilon l C \qquad (4.4)$$

Đại lượng $\lg\frac{I_O}{I}$ được gọi là *độ hấp thụ*, kí hiệu là A ($A = \lg\frac{I_O}{I}$); hoặc còn gọi là mật độ quang, kí hiệu là $\mathfrak{D}$ ($\mathfrak{D} = A = \lg\frac{I_O}{I}$).

l: là chiều dày của lớp chất hấp thụ, tính bằng cm.

C: là nồng độ chất hấp thụ, tính ra mol/l

ε: hệ số hấp thụ mol, đặc trưng cho cường độ hấp thụ của chất hấp thụ.

Phương trình (4.4) chính là biểu thức toán học của *định luật hấp thụ bức xạ* mang tên Lambe-Bia, nó cho thấy độ hấp thụ A (tức mật độ quang $\mathfrak{D}$) tỉ lệ thuận với

chiều dày, nồng độ và hệ số hấp thụ mol của chất hấp thụ.

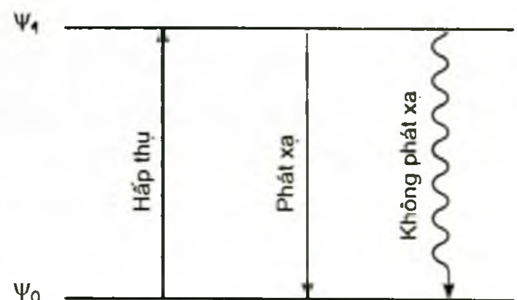
Từ phương trình 4.4 ta thấy rằng ε có giá trị bằng mật độ quang của dung dịch khi nồng độ chất hấp thụ bằng đơn vị (C = 1 mol/*l*) và bề dày của lớp chất hấp thụ cũng bằng đơn vị (*l* = 1 cm). Như thế ε có thứ nguyên là *l*/mol.cm (1000 cm^2/mol). Nhưng theo thói quen, người ta thường ghi các trị số của ε mà không ghi thứ nguyên của nó. Khác với mật độ quang $\mathfrak{D}$, hệ số hấp thụ mol ε không phụ thuộc vào nồng độ và bề dày của lớp chất hấp thụ mà *chỉ phụ thuộc vào bản chất chất hấp thụ và bước sóng của bức xạ bị hấp thụ*. Do đó ε đặc trưng cho *cường độ hấp thụ bức xạ* của chất được khảo sát. Khi ε lớn ta nói chất hấp thụ mạnh (cường độ hấp thụ lớn), ngược lại khi ε nhỏ – chất hấp thụ yếu (cường độ hấp thụ nhỏ). Trong nhiều trường hợp ε có giá trị vào cỡ 10^2 – 10^6, vì vậy để tiện biểu diễn người ta dùng lgε thay cho ε.

Cường độ hấp thụ của một chất thay đổi theo bước sóng của bức xạ chiếu vào nó. Đường cong biểu diễn sự phụ thuộc của cường độ hấp thụ theo giá trị của bước sóng (hoặc tần số, hoặc số sóng) gọi là *phổ hấp thụ*. Phổ hấp thụ tử ngoại - khả kiến thường được nói gọn là *phổ tử ngoại - khả kiến* và viết tắt là phổ UV-Vis (Ultra Violet - Visible).

4.1.3. Chuyển mức electron và quy tắc chọn lọc

Nếu phân tử ở *trạng thái electron cơ bản* ψ_o gặp bức xạ tần số ν thích hợp (tử ngoại hoặc khả kiến), nó có thể hấp thụ bức xạ và chuyển lên *trạng thái electron kích thích* ψ_1. Từ trạng thái kích thích, nhờ phát xạ ngẫu nhiên hoặc cưỡng bức hay bằng cách truyền năng lượng cho chuyển động nhiệt... (không phát xạ), phân tử sẽ trở về trạng thái electron cơ bản (hình 4.3).

Các obitan có liên quan tới chuyển mức electron thường là obitan bị chiếm cao nhất (HOMO) và obitan không bị chiếm thấp nhất (LUMO). Như vậy nguyên nhân làm phát sinh phổ hấp thụ tử ngoại – khả kiến là sự chuyển electron từ mức năng lượng thấp lên mức cao hơn. Chính vì vậy, phổ hấp thụ tử ngoại – khả kiến còn được gọi là *phổ hấp thụ electron* hoặc gọn hơn là *phổ electron*.



Hình 4.3. Sự chuyển trạng thái electron
$\Delta E = E(\psi_1) - E(\psi_2) = h\nu$.

Có một số nguyên nhân dẫn đến những vân hấp thụ tử ngoại - khả kiến ở các phức chất. Thứ nhất, *có thể có chuyển mức kèm chuyển điện tích với sự chuyển electron từ phối tử tới ion trung tâm hoặc ngược lại*. Thứ hai, *ở các kim loại chuyển tiếp có chuyển mức d - d* (chuyển mức giữa các phân mức d bị tách ra bởi trường phối tử). Thứ ba, *có những chuyển mức electron*

thuộc các nhóm mang màu ở phối tử. Ngoài ra còn cần lưu ý đến sự hấp thụ của ion cầu ngoại nếu nó thể hiện ở vùng phổ nghiên cứu. Bởi vì cầu ngoại thường là các ion vô cơ đơn giản, do đó ở mục này chủ yếu xem xét sự hấp thụ bức xạ tử ngoại-khả kiến của cầu nội.

Theo tính toán lí thuyết, cường độ hấp thụ ứng với mỗi chuyển mức electron được biểu diễn bởi công thức sau:

$$\varepsilon = 0,87.10^{20}.P.a$$

Ở đây P là xác suất chuyển (nhận giá trị từ 0 đến 1), a là diện tích hứng bức xạ của hệ hấp thụ. Hệ hấp thụ ở đây được hiểu là phần phân tử lãnh trách nhiệm hấp thụ bức xạ tức là nhóm mang màu (chromophore). Một crompho (chromophore) thông thường có chiều dài 10 Å và nếu xác suất chuyển là 1 sẽ có ε vào cỡ 10^5. Đó là giá trị ε cao nhất đối với các cromopho trung bình, còn đối với các crompho dài hơn thì giá trị ε có thể vượt qúa 10^5. Trong thực tế những chuyển mức được phép luôn có ε lớn hơn 10^4, còn các chuyển mức có xác suất thấp (chuyển mức bị cấm) thường có ε dưới 10^3. Công thức trên cũng cho thấy cromopho càng dài thì cường độ hấp thụ càng lớn.

Có nhiều yếu tố ảnh hưởng đến xác suất chuyển. Trước hết có các qui tắc chọn lọc mà theo đó chuyển mức hoặc là được phép (xác suất chuyển bằng 1) hoặc là bị cấm (xác suất bằng không). Đối với phổ dao động (phổ hồng ngoại hoặc phổ khuếch tán tổ hợp) các qui tắc chọn lọc là tương đối đơn giản (xem mục 5.1). Đối với các chuyển mức electron, các qui tắc chọn lọc là phức tạp hơn nhiều vì chúng là hàm của tính đối xứng và độ bội của cả trạng thái cơ bản và cả trạng thái kích thích. Ta sẽ không đi sâu vào việc thiết lập các qui tắc chọn lọc, mà chỉ nêu tóm tắt nội dung của chúng.

1. Tất cả các hàm sóng trong phân tử đều được phân thành chẵn (kí hiệu là g) hoặc lẻ (kí hiệu là u). Đối với các phân tử có tâm đối xứng, các chuyển mức g - u hoặc u - g là được phép, còn các chuyển mức g → g, u → u là bị cấm. Qui tắc này gọi là qui tắc chọn lọc theo tính chẵn lẻ.

2. Chuyển mức giữa các trạng thái có độ bội khác nhau là bị cấm. Chẳng hạn chuyển mức singlet → triplet là bị cấm do độ bội. Chuyển mức bị cấm do độ bội có ε không vượt qúa 1.

3. Chuyển mức ở các phân tử không có tâm đối xứng thì phụ thuộc vào tính đối xứng của trạng thái đầu và trạng thái cuối.

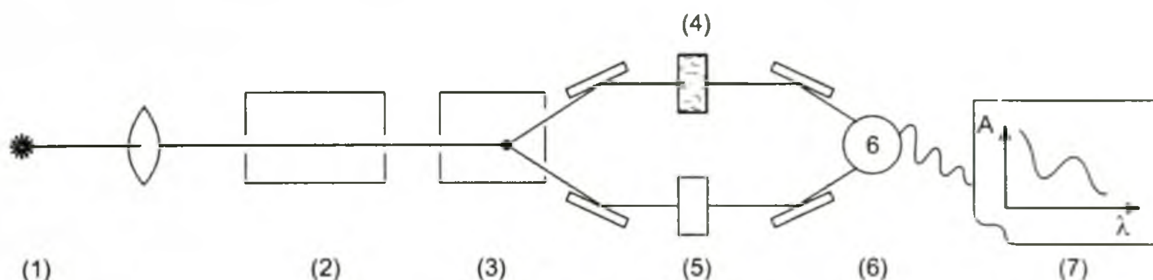
Thường thì các vân phổ với ε nhỏ hơn 10^3 là kết quả của các chuyển mức bị cấm theo các mô hình đơn giản nhưng lại xảy ra được do phân tử thực là khác với mô hình đơn giản mà ta xây dựng cho nó. Ví dụ chuyển mức n → π^* đối với nhóm cacbonyl là bị cấm nhưng vẫn thể hiện ở gần 300 nm với ε từ 10^1 - 10^2. Chuyển mức thuộc hệ electron π của nhân benzen ở 254 nm là bị cấm (ε khoảng 200). Chuyển mức d - d ở $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$ là bị cấm theo tính chẵn lẻ (ε ~ 20).

4.2. GHI VÀ BIỂU DIỄN PHỔ TỬ NGOẠI - KHẢ KIẾN

4.2.1. Ghi phổ tử ngoại - khả kiến (UV - Vis)

a. Máy phổ UV - Vis

Sơ đồ nguyên lí của một máy ghi phổ UV - Vis được trình bày ở hình 4.4. Những bộ phận chủ yếu của máy phổ UV - Vis là: (1) – Nguồn phát bức xạ (tử ngoại: đèn D_2, khả kiến: đèn W/I_2); (2) – Bộ tạo đơn sắc có nhiệm vụ tách riêng từng dải sóng hẹp (đơn sắc); (3) - Bộ phận chia chùm sáng sẽ hướng chùm tia đơn sắc đi tới cuvet đựng dung dịch mẫu (4) và cuvet đựng dung môi (5); (6) – Bộ phận phân tích (detector) sẽ so sánh cường độ chùm sáng đi qua dung dịch (I) và đi qua dung môi (I_o). Ở đó tín hiệu quang được chuyển thành tín hiệu điện. Sau khi khuếch đại thì được chuyển đến máy tính (7) để ghi lại đường cong sự phụ thuộc của $\lg\frac{I_o}{I}$ vào λ.



Hình 4.4. Sơ đồ nguyên lí máy phổ tử ngoại - khả kiến:
1- nguồn sáng; 2- bộ phận tạo đơn sắc; 3- bộ phận chia chùm sáng;
4- cuvet chứa dung dịch; 5- cuvet chứa dung môi; 6- detector; 7- computer.

Chỉ có các máy phổ đặc biệt mới đo được ở vùng tử ngoại xa (λ < 200 nm). Các máy phổ UV - Vis thông thường đều ghi phổ trong vùng tử ngoại gần và vùng khả kiến (λ từ 200 - 800 nm), một số máy có thể đo tới cả vùng hồng ngoại gần tới λ = 1000 nm. Hình 4.6a giới thiệu một phổ UV-Vis do máy phổ ghi.

b. Dung môi dùng đo phổ tử ngoại - khả kiến

Dung môi dùng để đo phổ UV - Vis phải không hấp thụ ở vùng cần đo. Để nghiên cứu vùng tử ngoại gần người ta dùng các dung môi như n-hexan, xiclohexan, metanol, etanol, nước là những chất chỉ hấp thụ ở vùng tử ngoại xa. Khi chỉ quan tâm đến sự hấp thụ ở vùng khả kiến thì ngoài các dung môi kể trên có thể dùng một trong các dung môi không màu bất kì như clorofom, đioxan, benzen. Dung môi dùng để đo phổ UV-Vis cần được tinh chế một cách cẩn thận vì một lượng rất nhỏ của tạp chất trong đó cũng làm sai lệch kết qủa nghiên cứu. Dưới đây dẫn ra giá trị bước sóng tối thiểu có thể sử dụng được đối với một số dung môi thông thường khi đo trong cuvet 1 cm.

D. môi	CH_3CN	H_2O	C_6H_{12}	C_6H_{14}	CH_3OH	C_2H_5OH	$(C_2H_5)_2O$	CH_2Cl_2	$CHCl_3$	CCl_4
λ (min)	190	191	195	201	203	204	215	220	237	257

Người ta cũng có thể đo phổ UV - Vis của các chất ở trạng thái lỏng nguyên chất hoặc ở thể khí. Đối với các muối vô cơ phân li trong dung dịch thì phổ thu được là phổ của các ion solvat hóa. Để có được thông tin về các ion không solvat hóa người ta đo phổ của chúng ở dạng rắn: hoặc dùng các đơn tinh thể, hoặc dùng cách ép viên với KCl hoặc NaCl, hoặc đo ở dạng huyền phù.

c. Cách chuẩn bị dung dịch để đo phổ tử ngoại - khả kiến

Thông thường mẫu được đo ở dạng dung dịch. Chỉ cần vài ml dung dịch với nồng độ thích hợp là đủ. Độ nhạy của phép đo rất cao vì vậy mẫu cần phải cân với độ chính xác 0,1 mg, dùng bình định mức và pipet khi pha dung dịch. Dung dịch cần phải có nồng độ sao cho độ hấp thụ (A) của nó vào khoảng 0,7 - 1,5, tức là rơi vào vùng nhạy cảm cao của máy phổ. Căn cứ vào giá trị ε thông thường của chuyển mức electron cần nghiên cứu (xem các mục 4.3, 4.4, 4.5), dựa vào công thức (4.4) ta tính được nồng độ cần có của dung dịch khi đo.

Thí dụ 1: Chuyển mức có ε vào khoảng 10^2, với cuvet có l = 1 cm, để có thể thu được giá trị độ hấp thụ A vào khoảng 1, thì nồng độ thích hợp của dung dịch khi đo cần phải vào khoảng 10^{-2} mol/l. Đối với các trường hợp mà ε ≤ 2, người ta thường cân vài chục mg chất nghiên cứu và pha trong bình định mức 5 hoặc 10 ml làm dung dịch gốc. Nếu giá trị A đo được quá xa khoảng 0,7 - 1,5, cần điều chỉnh nồng độ cho thích hợp.

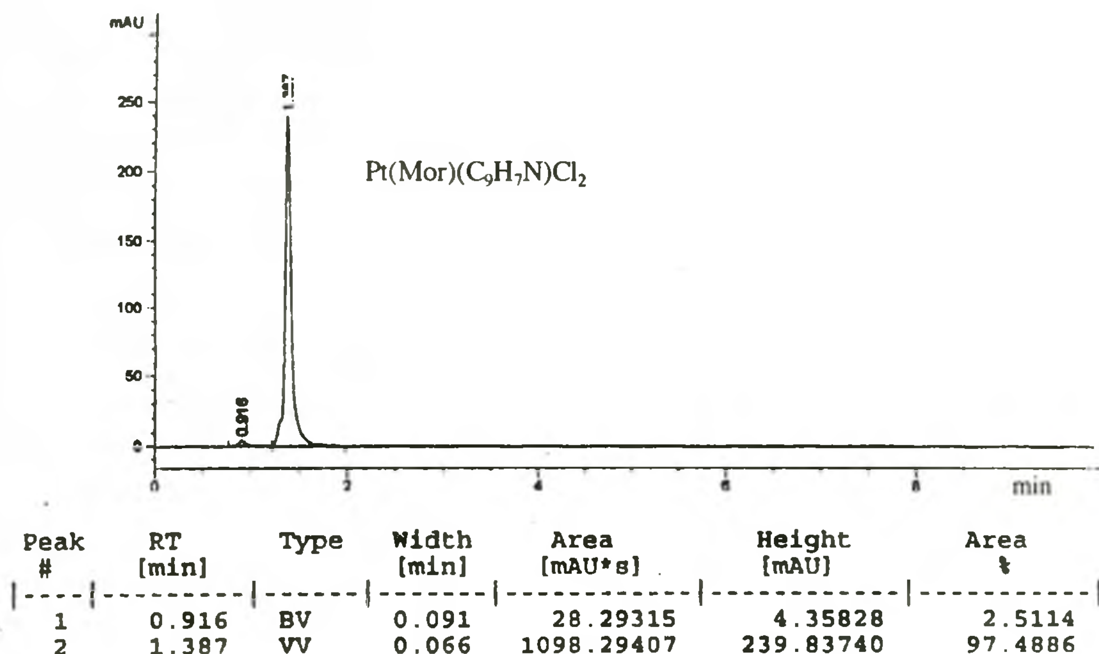
Thí dụ 2: Chuyển mức có ε vào khoảng 10^4, với cuvet có l = 1 cm, để có thể thu được giá trị độ hấp thụ A vào khoảng 1, thì nồng độ thích hợp của dung dịch khi đo cần vào khoảng 10^{-4} mol/l. Trong trường hợp này, người ta thường cân khoảng 2 - 4 mg mẫu (tuỳ theo phân tử khối của chất nghiên cứu) và pha trong bình định mức 25 ml làm dung dịch gốc. Dùng pipet lấy 1 ml dung dịch gốc cho vào bình định mức 10 ml, thêm dung môi đến vạch mức, lắc đều rồi đo. Nếu giá trị A đo được quá xa khoảng 0,7 - 1,5, thì từ dung dịch gốc, pha thành dung dịch khác sao cho có nồng độ thích hợp.

Trong thực tế, phổ của phức chất thường gồm nhiều vân hấp thụ ứng với các chuyển mức có ε khác xa nhau. Vì vậy để thu được phổ ứng với chuyển mức d-d cần đo với dung dịch có nồng độ lớn, còn để thu được phổ ứng với các chuyển mức khác thì đo với dung dịch có nồng độ nhỏ hơn (xem mục 4.2.2).

d. Hệ thống LC –UV

Khi nối ghép máy phổ tử ngoại – khả kiến (UV-Vis) với máy sắc kí lỏng (LC) người ta được một hệ thống gọi là LC–UV (sắc kí lỏng – tử ngoại). Hệ thống LC–UV rất hữu hiệu trong việc phân tích nhanh các hỗn hợp chứa nhiều cấu tử với hàm lượng

nhỏ khó phân tích bằng các phương pháp khác. Bằng cách sử dụng các cột sắc kí và các dung môi rửa giải thích hợp, phương pháp LC-UV cho ta biết mẫu nghiên cứu là chất sạch hay là hỗn hợp, hỗn hợp gồm mấy hợp phần, hàm lượng tương đối và phổ UV-Vis của từng hợp phần đó. Thí dụ, sắc kí đồ ở hình 4.5 cho thấy hợp phần chính (thời gian lưu 1,387 phút) chiếm 97,5%, còn tạp chất (0,916 phút) chiếm 2,5% trong mẫu.

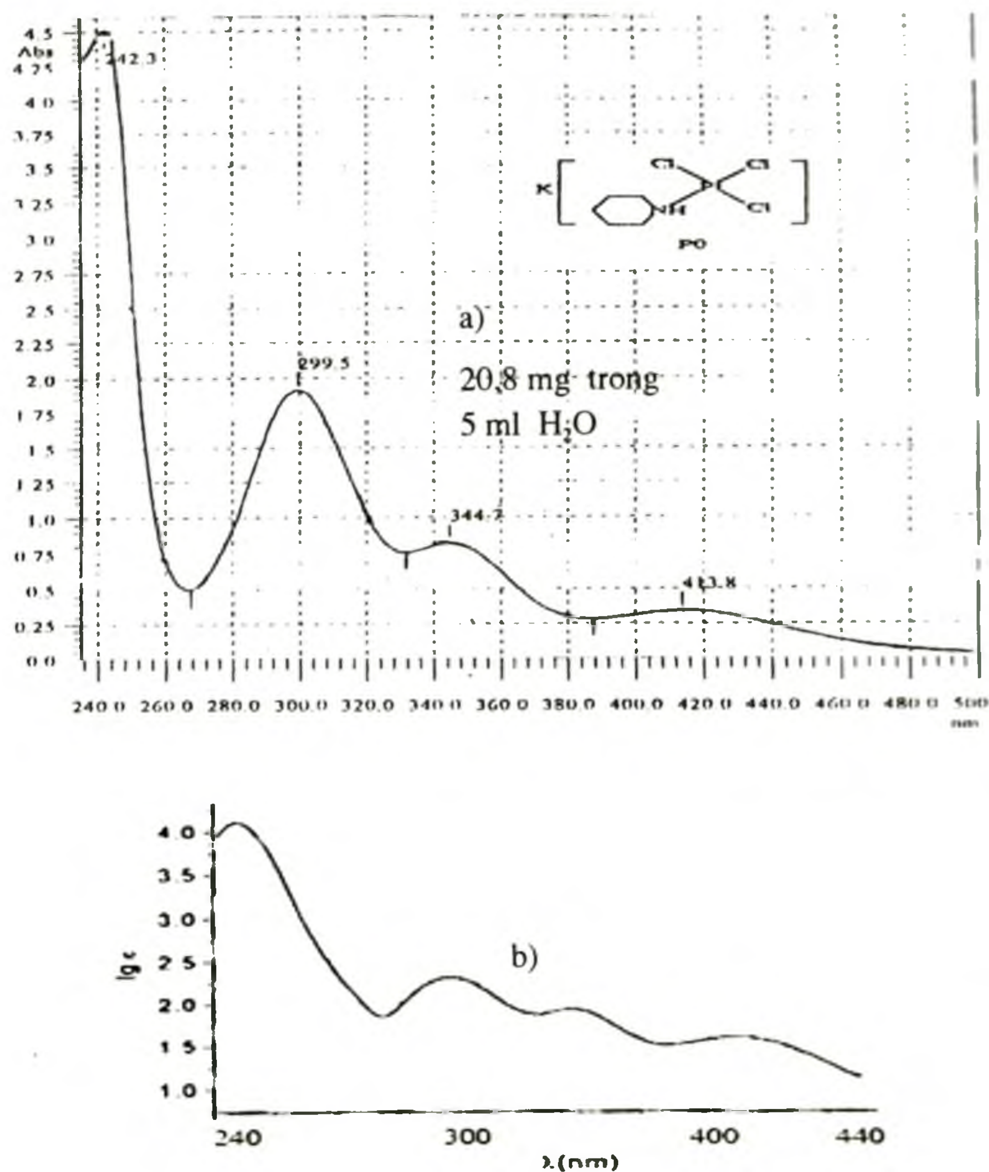


Peak #	RT [min]	Type	Width [min]	Area [mAU*s]	Height [mAU]	Area %
1	0.916	BV	0.091	28.29315	4.35828	2.5114
2	1.387	VV	0.066	1098.29407	239.83740	97.4886

Hình 4.5. Sắc đồ LC-UV của mẫu phức chất đicloro(morpholin)(quinolin)platin(II).

4.2.2. Biểu diễn phổ tử ngoại - khả kiến

Máy phổ UV-Vis ghi cho ta phổ UV-Vis dưới dạng sự phụ thuộc của độ hấp thụ A (tức là $\lg\frac{I_0}{I}$) vào bước sóng λ, tức là đường cong A = f(λ), như ở hình 4.6a. Vì A phụ thuộc vào nồng độ và chiều dày của lớp chất hấp thụ (biểu thức (4)) nên để đặc trưng cho một chất người ta dùng giá trị ε (hoặc lgε) và biểu diễn phổ dưới dạng sự phụ thuộc của ε hoặc lgε vào λ: đường cong ε = f(λ) hoặc lgε = f(λ). Nếu biểu diễn phổ dưới dạng A = f(λ) thì cần phải ghi rõ nồng độ, còn nếu biểu diễn phổ dưới dạng ε = f(λ) hoặc lgε = f(λ) thì không cần ghi nồng độ vì nó đã được quy chuẩn. Thay cho λ người ta có thể dùng số sóng ($\overline{\nu}$ tính ra cm^{-1}). Khi biểu diễn phổ UV-Vis bằng các cách khác nhau thì dạng đường cong thu được trông có khác nhau chút ít (hình 4.6) nhưng những đặc trưng cơ bản của phổ thì không thay đổi.



Hình 4.6. Phổ tử ngoại - khả kiến (UV-Vis) của $K[Pt(Pip)Cl_3]$:
a- dạng A = f(λ) do máy ghi; b- dạng lgε = f(λ).

Ở phổ của kali tricloro(piperiđin)platinat(II) (hình 4.6) ta thấy có 4 vùng hấp thụ mạnh gọi là 4 *vân hấp thụ*: Vân thứ nhất có một cực đại (gọi là *đỉnh phổ*) ở 242 nm; vân thứ hai, thứ ba và thứ tư có các đỉnh phổ lần lượt ở 300, 345, và 414 nm, trong đó vân ở 242 nm có cường độ hấp thụ mạnh hơn hẳn các vân khác. Để đảm bảo độ chính xác cao, các cực đại hấp thụ cần rơi vào vùng nhạy cảm cao của máy phổ (A = 0,7 - 1,5). Vì vậy, đối với kali tricloro(piperiđin)platinat(II), chúng tôi đã ghi phổ ở nồng độ 20,8 mg trong 5 ml H_2O, khi đó thu được phổ như ở hình 4.6a. Sau đó pha

loãng gấp 40 lần để đo chuẩn xác vùng 200 - 330 nm, thì nhận thấy còn có thêm vân hấp thụ ở 210 nm với lgε = 4,025.

Khi mô tả một vân phổ cần phải nêu ba đặc trưng của nó là: *Vị trí vân phổ* ghi bằng giá trị λ ở đỉnh phổ cao nhất gọi là λ_{max}; *Cường độ vân phổ* ghi bằng giá trị ε hoặc lgε tại giá trị λ_{max}; *Hình dáng vân phổ* ghi rõ vân gọn, đối xứng hay không, có một hay nhiều đỉnh phổ (xem hình 4.6b, mục 4.3.3), vai phổ (phần phổ nhô lên nhưng chưa thành cực đại, xem hình 4.6a). Thí dụ, phổ của kali tricloro(piperiđin)-platinat(II) ở hình 4.6b được mô tả như sau: Phổ gồm 4 vân hấp thụ, vân thứ nhất có λ_{max} = 242 nm, lgε = 4,02, viết gọn là 242/4,02, vân thứ hai có λ_{max} = 300 nm, lgε = 2,29, viết gọn là 300/2,29, vân thứ ba có λ_{max} = 345 nm, lgε = 1,92, viết gọn là 345/1,92, vân thứ tư có λ_{max} = 414 nm, lgε = 1,54, viết gọn là 414/1,54.

4.2.3. Các thuật ngữ thường dùng

Để mô tả phổ UV-Vis người ta dùng các thuật ngữ như *vân hấp thụ* (có tài liệu gọi là dải hoặc băng hấp thụ), *đỉnh phổ, vai phổ,* λ_{max} và ε_{max} như đã trình bày ở trên.

Để mô tả những thay đổi của các vân phổ do ảnh hưởng của các yếu tố cấu trúc hoặc môi trường, người ta thường sử dụng các thuật ngữ sau:

Hiệu ứng thẫm màu (bathochromic effect) *hay chuyển dịch đỏ* (red shift), là sự chuyển dịch cực đại hấp thụ về phía bước sóng dài hơn (làm tăng λ_{max}).

Hiệu ứng nhợt màu (hypsochromic effect) *hay chuyển dịch xanh* (blue shift), là sự chuyển dịch cực đại hấp thụ về bước sóng ngắn hơn (làm giảm λ_{max}).

Hiệu ứng đậm màu (hyperchromic effect), là hiệu ứng làm tăng cường độ hấp thụ (tăng ε).

Hiệu ứng nhạt màu (hypochromic effect), là hiệu ứng làm giảm cường độ hấp thụ (giảm ε).

Nhóm mang màu (chromophore), dùng để chỉ nhóm nguyên tử có chứa electron lãnh trách nhiệm hấp thụ bức xạ trong trường hợp đang xét. Thí dụ: metan hấp thụ cực đại ở 125 nm là do chuyển mức electron σ ($\sigma \rightarrow \sigma^*$) ở liên kết C–H. Trong trường hợp này, người ta gọi nhóm C–H là nhóm mang màu; benzen có ba vân hấp thụ ở 184, 204 và 254 nm đều do sự chuyển mức của các electron π ($\pi \rightarrow \pi^*$). Trong trường hợp này, ta có nhóm mang màu kiểu benzen.

4.3. PHỔ CHUYỂN d-d [84, 85, 86]

4.3.1. Phổ d-d và thuyết trường phối tử

Bản chất của các chuyển mức electron gây nên màu sắc đa dạng ở ion các kim loại chuyển tiếp và phức chất của chúng được giải thích một cách thỏa đáng nhờ thuyết trường tinh thể và thuyết phát triển tiếp theo nó là thuyết trường phối tử. Bảng dưới đây cho thấy trong dung dịch nước, các ion kim loại không có electron d hoặc

với số electron d tối đa (lớp d đã được điền đầy đủ) đều không có màu, các ion với lớp d điền một nửa (d^5) có màu rất nhạt, còn các ion với lớp d chưa bão hòa thì đều có màu rõ rệt.

Bảng 4.1. Màu của một số ion kim loại chuyển tiếp trong dung dịch nước

Tổng số electron d	Số electron d chưa ghép đôi	Ion kim loại	Màu sắc
0	0	K^+, Ca^{2+}, Sc^{3+}	Không màu
1	1	Ti^{3+}	Tím đỏ
2	2	V^{3+}	Xanh lá cây
3	3	Cr^{3+}	Tím
4	4	Cr^{2+}	Xanh da trời
5	5	Mn^{2+}	Hồng rất nhạt
		Fe^{3+}	Tím rất nhạt
6	4	Fe^{2+}	Xanh lá cây
7	7	Co^{2+}	Hồng
8	2	Ni^{2+}	Xanh lá
9	1	Cu^{2+}	Xanh da trời
10	0	Cu^+, Zn^{2+}, Ga^{3+}	Không màu

Thật vậy dung dịch các muối kim loại kiềm và kiềm thổ (không có electron d) đều không màu. Dung dịch các ion với 10 electron d đã cặp đôi như Cu^+, Ag^+, Zn^{2+}, Hg^{2+}, Ga^{3+}... cũng đều không có màu. Trong khi đó dung dịch các ion có chứa 1 hoặc nhiều electron d không cặp đôi như Cu^{2+}, Ni^{2+}, Co^{2+}, Cr^{3+}... và nhất là các phức chất của chúng thì luôn có màu sắc rất phong phú.

Ở mục này chỉ nêu những khía cạnh của thuyết trường tinh thể và thuyết trường phối tử có liên quan đến sự hấp thụ bức xạ của các phức chất nhằm tìm hiểu phổ hấp thụ electron và màu sắc của chúng.

Màu sắc của các ion kim loại chuyển tiếp trong dung dịch nước thực chất là màu của các phức chất mà phối tử là các phân tử H_2O. Ở bảng 4.1 đại bộ phận là các phức chất kiểu $M[(H_2O)_6]^{n+}$, một số nhỏ là phức chất $[M(H_2O)_4]^{n+}$. Nguyên nhân dẫn tới sự hấp thụ ở vùng khả kiến ở phức chất các kim loại chuyển tiếp chính là các chuyển mức electron ở lớp d chưa bão hòa của ion trung tâm (chuyển mức d-d). Như đã biết, ở các phân tử có tâm đối xứng những chuyển mức chỉ thay đổi sự sắp xếp electron trong cùng 1 phân lớp là bị cấm (qui tắc Laport). Như thế các chuyển mức d-d trong phức bát diện là bị cấm. Trong thực tế bước chuyển d-d vẫn quan sát được là do những nguyên nhân sau:

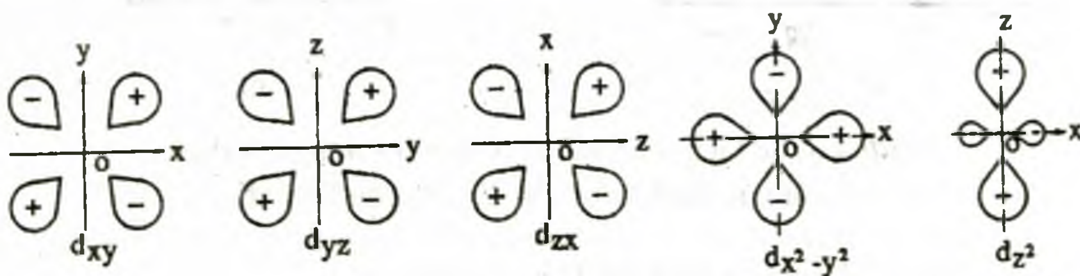
1. Có nhiều ion phức không phải là đối xứng O_h một cách lí tưởng mà là những bát diện lệch, do đó không còn tâm đối xứng. Ở các phức này ε biến đổi trong khoảng 20 - 50.

2. Các phức chất có đối xứng O_h, thì trong quá trình dao động có một thời điểm nào đó trở thành bát diện lệch do đó qui tắc Laport không còn tác dụng. Ở các phức chất này cường độ hấp thụ rất nhỏ, ε ~ 5 - 25, chuyển mức gọi là được phép do tương tác dao động - electron.

Trước hết ta hãy xét các phức bát diện cấu hình d^5, chẳng hạn phức của Mn^{II}. Ở các phức này chuyển mức d-d vừa bị cấm theo qui tắc Laport, vừa bị cấm theo độ bội. Vì thế nếu không có sự sai lệch đối xứng do dao động (tương tác dao động - electron) thì các phức đó là không màu. Thực tế ion $[Mn(H_2O)_6]^{2+}$ chỉ có màu hồng rất nhạt, cường độ các vân hấp thụ ở vùng khả kiến rất nhỏ. Đối với các phức tứ diện, vì không có tâm đối xứng nên chúng hấp thụ với cường độ lớn: ε ~ 100 - 1000.

Ở các cấu hình d^n với n khác 5 và khác 10, chuyển mức d-d là được phép theo độ bội và được phép do tương tác dao động-electron. Dưới đây sẽ xem xét các cấu hình đó.

Phân lớp d của các ion kim loại là suy biến bậc 5. Hình dạng các obitan d được miêu tả như ở hình 4.7. Cực đại của các obitan d_{xy}, d_{xz}, d_{yz} ở hướng đường chéo giữa 2 trục tọa độ, còn cực đại của các obitan $d_{x^2-y^2}$ và d_{z^2} thì nằm dọc theo hướng các trục tọa độ. Mặc dù phân bố có khác nhau như thế nhưng 5 obitan đó đều nằm ở cùng một mức năng lượng.



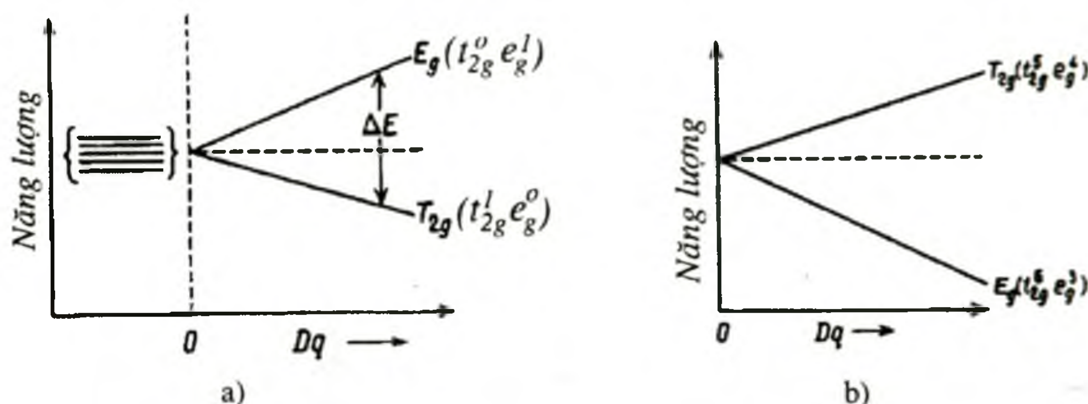
Hình 4.7. Tiết diện biên của các obitan d.

Thuyết trường tinh thể giải thích được một cách đơn giản việc tách mức năng lượng d dựa vào tương tác tĩnh điện giữa các obitan d của ion trung tâm với các phối tử tích điện âm (anion hoặc phân tử lưỡng cực). Ví dụ, ở ion Ti^{3+} tự do (cấu hình d^1) 1 electron của nó có thể ở cả 5 obitan d mà không có sự khác nhau về mặt năng lượng. Nhưng khi có 6 điện tích âm dưới dạng anion hoặc lưỡng cực phối trí với Ti^{3+} theo kiểu bát diện, tức dọc theo các trục x, y và z thì 5 obitan d sẽ chịu tác dụng khác nhau của trường tĩnh điện. Các obitan $d_{x^2-y^2}$, d_{z^2} do chịu sự đẩy tĩnh điện lớn hơn nên có năng lượng cao hơn so với các obitan dạng d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}. Như thế mức d suy biến ở

ion tự do trong trường bát diện của phối tử đã bị tách thành 2 mức E_g (suy biến bậc 2) và T_{2g} (suy biến bậc 3) như mô tả ở hình 4.8a. Hiệu năng lượng ΔE giữa 2 mức đó được kí hiệu là Δ_O hoặc 10 Dq.

Đối với trường bát diện, người ta dùng kí hiệu Δ_O (o viết tắt của từ octahedral), khi Dq tăng thì ΔE tăng. Tang (tg) của đường dốc E_g là + 6 Dq, tang của đường dốc T_{2g} là - 4 Dq. Giá trị Δ_O (tính ra cm^{-1}) lấy trực tiếp từ tần số của vân hấp thụ khả kiến của phức chất. Ví dụ $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$ hấp thụ cực đại ở λ_{max} = 500 nm (20000 cm^{-1}), ta có Δ_O đối với phối tử H_2O là 20000 cm^{-1} và Dq là 2000 cm^{-1}. Như vậy bước chuyển $T_{2g} \rightarrow E_g$ với Δ_O = 10 Dq = 20000 cm^{-1} đã gây nên màu tím đỏ của phức $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$. Khi thay đổi phối tử thì giá trị Dq thay đổi dẫn tới ΔE thay đổi và màu sắc của phức chất cũng biến đổi theo.

Giản đồ tách mức năng lượng đối với cấu hình d^9 trong trường bát diện là bức tranh ngược với cấu hình d^1 (hình 4.8b) khi đó tg của đường dốc T_{2g} là 4 Dq và của đường dốc E_g là - 6 Dq.



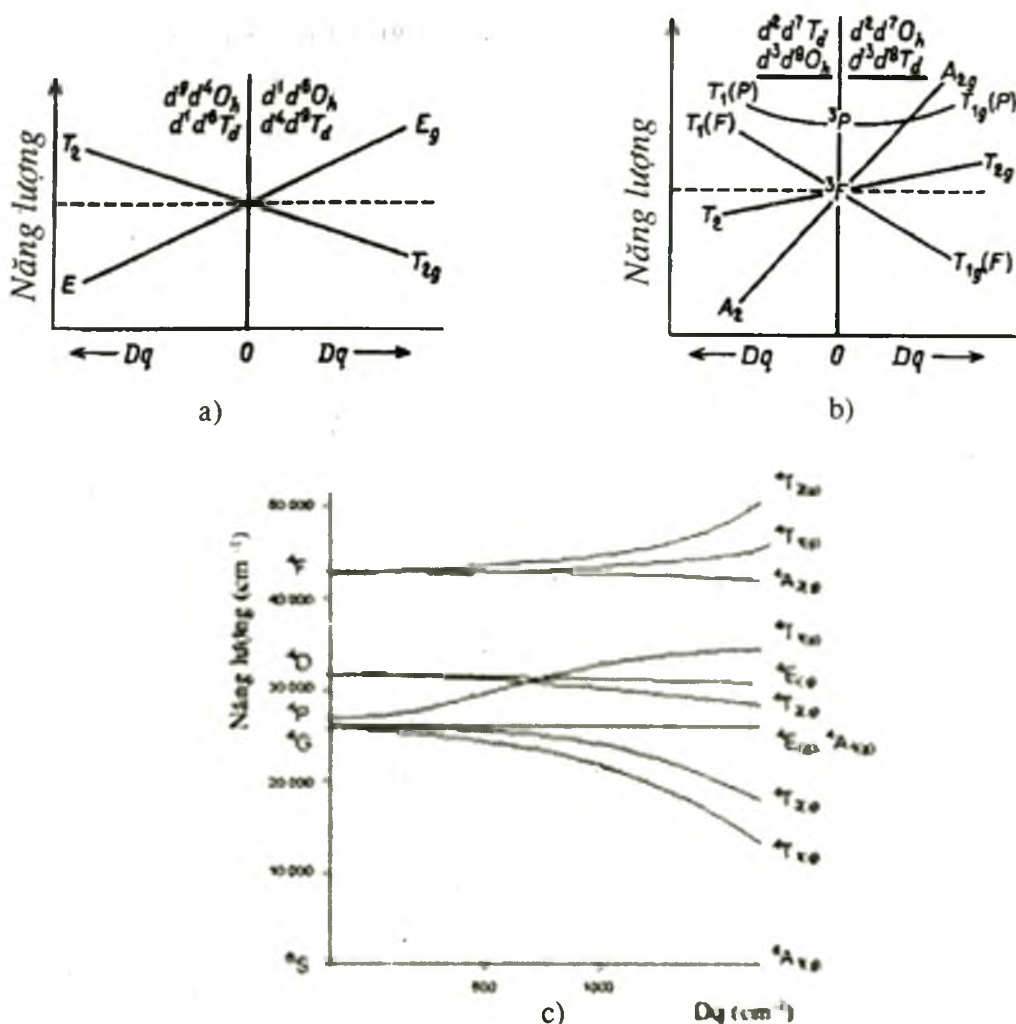
Hình 4.8. Sự tách mức năng lượng bởi trường bát diện:
a- đối với cấu hình d^1; b- đối với cấu hình d^9.

4.3.2. Giản đồ Orgel và giản đồ Tanabe-Sugano

Khảo sát chi tiết sự tách mức năng lượng đối với các cấu hình d^n bởi trường bát diện và trường tứ diện người ta nhận thấy rằng sự tách đối với cấu hình d^1 là ngược với d^9, đối với cấu hình d^4 là ngược với d^6, sự tách bởi trường bát diện (O_h) là ngược với trường tứ diện (T_d). Điều đó được tóm tắt trên giản đồ Orgel trình bày ở hình 4.9a.

Sự tách mức năng lượng theo Dq đối với phức chất bát diện d^1 và d^6 và đối với phức chất tứ diện d^4 và d^9 được biểu diễn như ở nửa bên phải của hình 4.9a. Ở phổ electron của các phức chất loại này chỉ có 1 vân hấp thụ gây ra bởi chuyển mức d-d, đó là chuyển mức $T_{2g} \rightarrow E_g$. Phần bên trái của hình 4.9a là phần giản đồ đối với các

phức chất bát diện d^4 và d^9 và các phức chất tứ diện d^1 và d^6. Ở các phức này cũng chỉ có 1 kiểu chuyển mức d-d là $E \rightarrow T_2$.

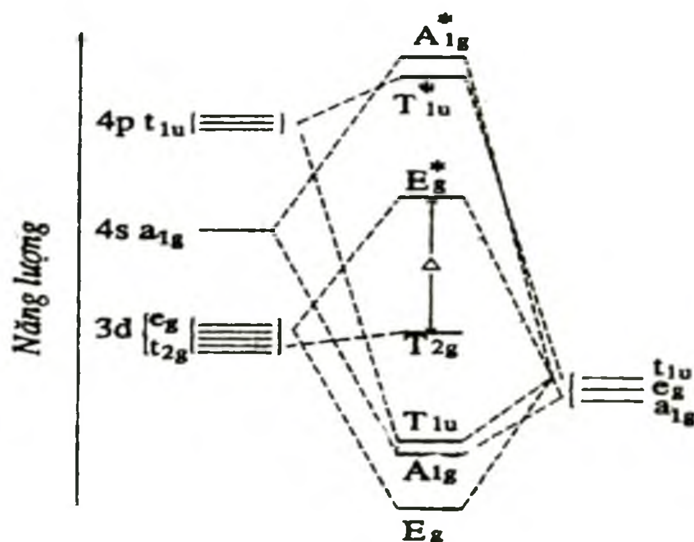


Hình 4.9. Giản đồ Orgel: a- đối với các phức d^1, d^4, d^6, d^9 spin cao; b- đối với các phức d^2, d^3, d^7, d^8 spin cao; c- đối với phức d^5 spin cao.

Giản đồ Orgel đối với các cấu hình d^2, d^7, d^3, d^8 được trình bày ở hình 4.9b. Các kí hiệu F và P là chỉ các số hạng có độ bội cao nhất của ion kim loại tự do với cấu hình d^2, d^3, d^7, d^8 khi có kể đến tương tác giữa các electron. Ví dụ, đối với ion kim loại có cấu hình d^2 hoặc d^8 ở thể khí (Dq = 0) chỉ có 2 trạng thái ^3F và ^3P. Khi Dq tăng, số hạng ^3F tách thành $^3T_{1g}(F)$, $^3T_{2g}$ và $^3A_{2g}$. Độ suy biến của trạng thái ^3P không bị thay đổi bởi trường và đối với phức bát diện nó biến thành trạng thái triplet $^3T_{1g}(P)$. Số hạng $^3T_{1g}(F)$ là ứng với trạng thái cơ bản, còn $^3T_{2g}$, $^3A_{2g}$ và $^3T_{1g}(P)$ là ứng với các trạng thái kích thích.

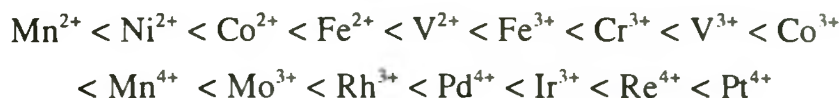
Chuyển mức d-d ở phức chất cũng được xem xét theo quan điểm của thuyết

MO. Hình 4.10 trình bày giản đồ MO đối với phức bát diện (không kể đến các liên kết π). Hiệu năng lượng giữa mức T_{2g} và E_g^* là 10 Dq (Δ). Theo chiều tăng độ bền của liên kết σ kim loại - phối tử, E_g giảm, E_g^* tăng giống như sự tăng Dq. Nếu những electron T_{2g} của kim loại tạo liên kết π với phối tử thì mức T_{2g} trong phức chất giảm, còn Dq thì tăng. Sự đẩy giữa các electron T_{2g} và các electron không liên kết của kim loại làm tăng năng lượng mức T_{2g} và làm giảm Δ.



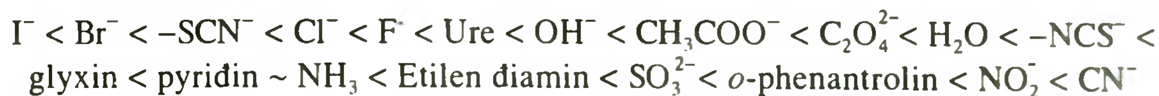
Hình 4.10. Giản đồ MO đối với phức bát diện (không kể liên kết π).

Giá trị Dq phụ thuộc vào nhiều yếu tố như: tương tác gây nên bởi sự nhiễu loạn tĩnh điện, sự đẩy giữa electron của kim loại và phối tử, liên kết σ kim loại - phối tử, liên kết π phối tử với kim loại. Giá trị Δ (10 Dq) đối với các ion kim loại ở các phức chất thường tăng theo trật tự sau:



$$Mn^{2+} < Ni^{2+} < Co^{2+} < Fe^{2+} < V^{2+} < Fe^{3+} < Cr^{3+} < V^{3+} < Co^{3+}$$
$$< Mn^{4+} < Mo^{3+} < Rh^{3+} < Pd^{4+} < Ir^{3+} < Re^{4+} < Pt^{4+}$$

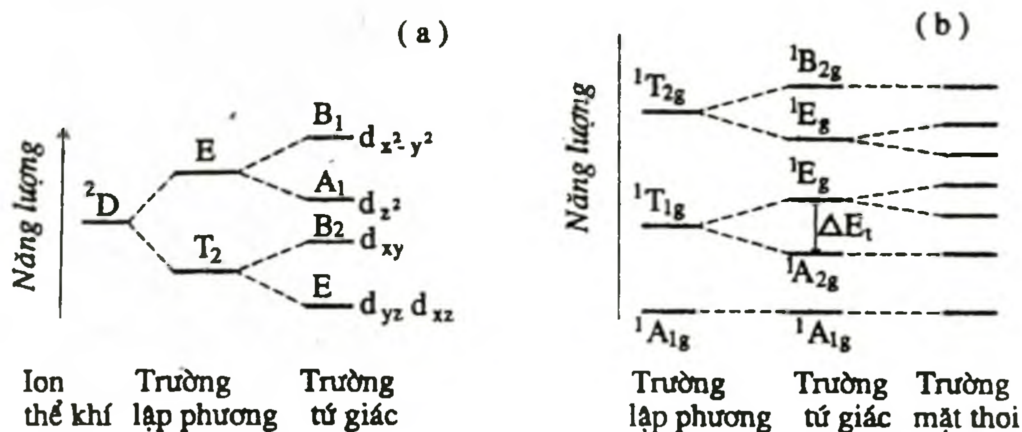
Đối với phối tử, người ta xếp chúng theo chiều tăng giá trị Δ và gọi là dãy phổ hóa học (vì Δ lấy từ phổ của chúng). Dưới đây là dãy phổ hóa học đối với các phối tử điển hình:



$$I^- < Br^- < -SCN^- < Cl^- < F^- < \text{Ure} < OH^- < CH_3COO^- < C_2O_4^{2-} < H_2O < -NCS^- <$$
$$\text{glyxin} < \text{pyriđin} \sim NH_3 < \text{Etilen điamin} < SO_3^{2-} < o\text{-phenantrolin} < NO_2^- < CN^-$$

Ở các trường kém đối xứng hơn như trường tứ giác, trường bát diện lệch, tứ diện lệch, hoặc đồng phân *cis - trans*, các mức năng lượng đã tách ở trường bát diện (trường lập phương) lại bị tách tiếp thành nhiều mức hơn. Chẳng hạn sự tách đối với

cấu hình d^1 được chỉ ra trên hình 4.11a, sự tách các mức năng lượng đối với phức Co(III) khi chuyển từ trường lập phương (x = y = z) sang trường tứ giác (x = y ≠ z) rồi trường mặt thoi (rombic) (x ≠ y ≠ z) được biểu diễn ở hình 4.11b.

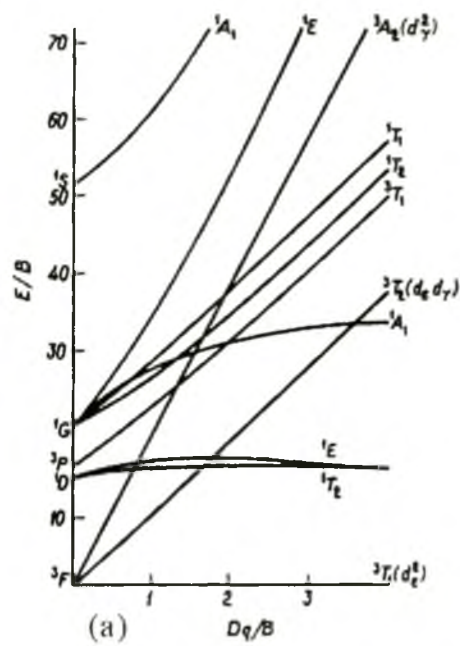


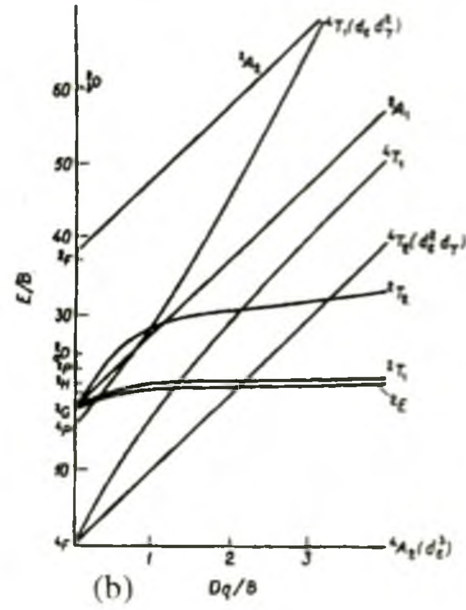
Hình 4.11. Sự tách mức năng lượng bởi các trường đối xứng khác nhau: a- đối với phức d^1; b- đối với phức phối trí 6 của Co(III).

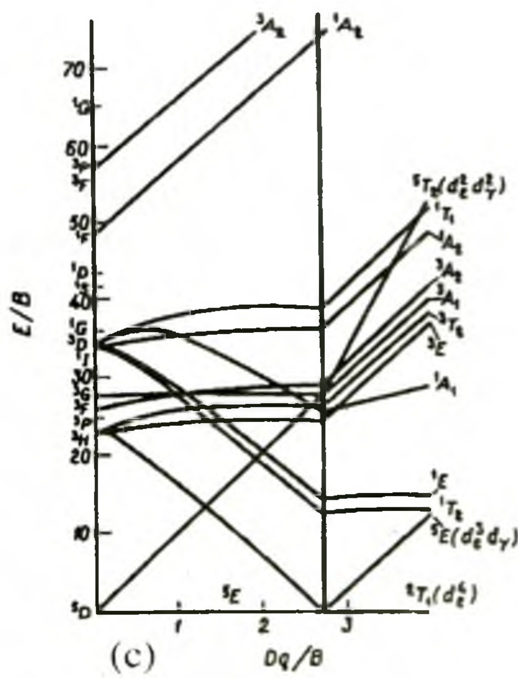
Từ các dữ kiện về phổ electron của các phức chất, sử dụng các giản đồ tách mức năng lượng người ta có thể thu được những thông tin thỏa đáng về sự phân bố của các phối tử trong cầu phối trí của các kim loại chuyển tiếp. Chẳng hạn hiđrat tris-(glyxinato) coban(III) tồn tại ở 2 đồng phân: màu tím (α) và màu đỏ (β). Ở phổ của đồng phân β có 2 vân hấp thụ. Ở phổ của đồng phân α có 2 vân hấp thụ nhưng 1 vân trong chúng không đối xứng tức là đã bao gồm từ 2 hay nhiều vân hấp thụ gần nhau không phân giải được. Dựa vào giản đồ ở hình 4.11b người ta cho rằng đồng phân β là có cấu trúc bát diện (x = y = z, trường lập phương) còn đồng phân α có cấu trúc mặt thoi.

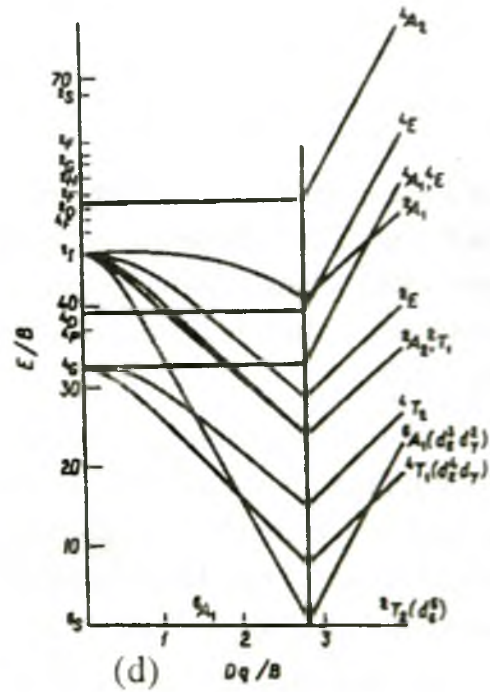
Những điều trình bày ở trên cho thấy sự tách và phân bố các mức năng lượng không những phụ thuộc vào cấu hình electron, vào các trường đối xứng khác nhau, mà còn vào sự mạnh yếu của trường phối tử. Giản đồ Orgel chủ yếu áp dụng cho phối tử trường yếu. Trong trường hợp chung, người ta sử dụng giản đồ Tanabe-Sugano như trình bày ở hình 4.12.

Giản đồ Tanabe-Sugano cho biết sự tách các mức năng lượng đối với các cấu hình d^n khi chuyển từ trường yếu sang trường mạnh có kể đến tương tác electron - electron ở nguyên tử trung tâm. Nó nêu lên sự phụ thuộc của năng lượng E/B vào giá trị Dq/B (ở đây B là tham số đặc trưng cho khoảng cách năng lượng giữa các trạng thái có độ bội cực đại của ion trung tâm).

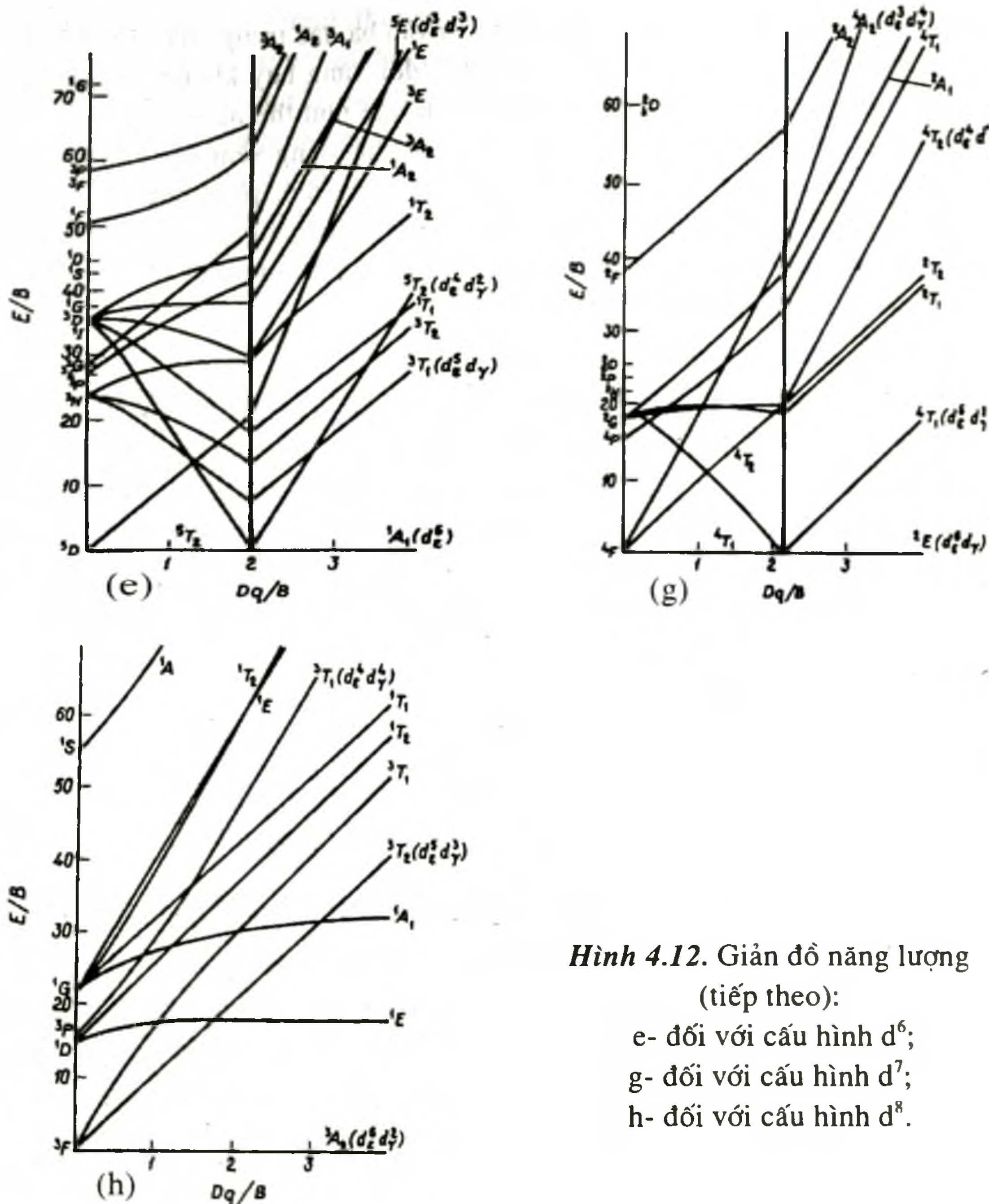








Hình 4.12. Giản đồ năng lượng: a- đối với cấu hình d^2;
b- đối với cấu hình d^3; c- đối với cấu hình d^4; d- đối với cấu hình d^5.



Hình 4.12. Giản đồ năng lượng (tiếp theo):
e- đối với cấu hình d^6;
g- đối với cấu hình d^7;
h- đối với cấu hình d^8.

4.3.3. Ghi và phân tích phổ chuyển d-d của phức chất

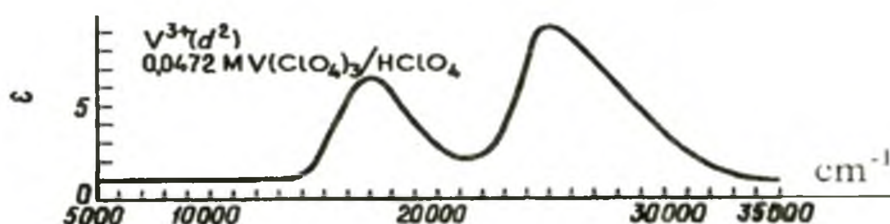
Chuyển mức d-d có cường độ rất nhỏ, có khi $\varepsilon_{max} < 1$, vì vậy dung dịch để ghi phổ cần phải có nồng độ đủ lớn. Để tránh bỏ sót các vân hấp thụ, người ta thường ghi phổ với dung dịch nồng độ ≥ 1M rồi căn cứ vào phổ thu được mà điều chỉnh nồng độ sao cho thu được phổ với các cực đại rõ rệt.

Phân tích phổ UV-Vis nói chung và phổ d-d nói riêng, là nhằm xác định nguồn gốc các vân hấp thụ từ đó suy ra những đặc điểm về cấu trúc của phân tử. Để quy kết

nguồn gốc các vân hấp thụ, một mặt phải dựa vào ba đặc trưng của vân phổ là: *vị trí (λ_{max}), cường độ (ε_{max})* và *hình dáng vân phổ* (đối xứng hay không, có các vai phổ, các đỉnh phổ phụ hay không, tức có cấu tạo tinh tế như thế nào), mặt khác, phải so sánh với phổ của các chất tiêu biểu cho loại hợp chất đang xem xét. Đôi khi còn cần dựa vào sự chuyển dịch của vân phổ trong các dung môi phân cực và không phân cực. Đối với phức chất thì cần dựa vào giản đồ các mức năng lượng của các cấu hình electron ở các trường mạnh yếu khác nhau. Dưới đây dẫn ra một số ví dụ phân tích phổ d-d của một số kim loại chuyển tiếp.

a. Phức bát diện của V^{3+} (cấu hình d^2)

Ở phức bát diện của V^{3+} có thể xảy ra 3 chuyển mức: ${}^3T_{1g}(F) \rightarrow {}^3T_{2g}$, ${}^3T_{1g}(F) \rightarrow {}^3T_{1g}(P)$, ${}^3T_{1g}(F) \rightarrow {}^3A_{2g}$ (giản đồ bên phải hình 4.9b). Chuyển mức lên ${}^3A_{2g}$ ở V^{III} là chuyển mức 2 electron, nó có xác suất rất nhỏ và do đó cường độ rất thấp đến mức không quan sát thấy trên phổ thực. Trên phổ electron của các phức bát diện của V^{III} thấy có 2 vân hấp thụ do 2 chuyển mức ${}^3T_{1g}(F) \rightarrow {}^3T_{2g}$ và ${}^3T_{1g}(F) \rightarrow {}^3T_{1g}(P)$. Ở phức $[V(H_2O)_6]^{3+}$ chúng phân bố tương ứng ở 17000 cm^{-1} và 24000 cm^{-1} (hình 4.13).



Hình 4.13. Phổ electron của $[V(H_2O)_6]^{3+}$.

b. Phức chất của Cr^{3+} (cấu hình d^3)

Chúng tôi đã điều chế và ghi phổ của phức chất crom (III) fomiat (CrF1), oxalat (CrO1), tactrat (CrT1), xitrat (CrC1). Ngoài 2 vân hấp thụ tương tự như ở phức aquo (Cr^{III}Aq), còn có các vai phổ như ghi ở bảng 4.2.

Bảng 4.2. Hấp thụ ở vùng khả kiến của một vài phức chất của crom (III)

Kí hiệu	Công thức phân tử	λ_{max} (nm) / ε			
CrF1	$[Cr(HCOO)_3(H_2O)].1/3H_2O$	440/49		585/36,6	715/vai
CrO1	$K_3[Cr(C_2O_4)_3].2,5H_2O$	420/53,1		570/43	700/vai
CrT1	$H[Cr(C_4H_4O_6)(H_2O)_4].2H_2O$	420/15		588/18,1	
CrC1	$Na_3[Cr(C_6H_5O_7)_2(H_2O)_2].2H_2O$	390/17,0	440/vai	570/14,	
Cr^{III}Aq	$[Cr(H_2O)_6]^{3+}$	417/18,0		581/16,	

Giá trị λ_{max}/ε như trong bảng 4.2 chứng tỏ rằng các vân hấp thụ đó là thuộc các chuyển mức d-d. Đối chiếu giá trị λ_{max} với khoảng cách tương đối giữa các mức

năng lượng trên giản đồ Orgel, thì vân phổ ở ~ 430 nm là thuộc chuyển mức $^4A_{2g} \rightarrow$ $^4T_{1g}$ (P), vân phổ ở ~ 580 nm là thuộc chuyển mức $^4A_{2g} \rightarrow$ $^4T_{1g}$ (F). Sự xuất hiện các vai phổ hoặc đỉnh phổ phụ là do tương tác spin-obitan gây nên. Theo giản đồ Orgel (hình 4.9b) đối với cấu hình bát diện d^3 sẽ còn có chuyển mức thứ ba: $^4A_{2g} \rightarrow$ $^4T_{2g}$. Khoảng cách năng lượng của chuyển mức này nhỏ, nó thể hiện ở vùng hồng ngoại nên không ghi được. Trên cơ sở phân tích như trên, chúng tôi rút ra kết luận là các phức crom fomiat CrF1, oxalat CrO1, tactrat CrT1, xitrat CrC1đều có cấu trúc bát diện.

c. Phức chất của Cr^{2+}, Mn^{3+} (cấu hình d^4)

Phổ d-d của phức kim loại cấu hình d^4 tương đối đơn giản. Vân hấp thụ đặc trưng trên phổ của phức aquo Cr^{2+} (Cr^{II}Aq), phức Mn(III) oxalat (MnO1), phức tactrat (MnT1) và phức xitrat (MnC1) được liệt kê ở bảng 4.3.

Bảng 4.3. Hấp thụ khả kiến của một vài phức chất của Cr^{2+} và Mn^{3+}

Kí hiệu	Công thức phân tử	λ_{max} (nm) / ε
Cr^{II}Aq	$[Cr(H_2O)_6]^{2+}$	714/6
MnO1	$K_8[Mn_2(C_2O_4)_7].5H_2O$	500/5,7
MnT1	$K[Mn(C_4H_4O_6)_2]$	420/6
MnC1	$Na[Mn(C_6H_4O_7(H_2O)_2]$	420/6,5

Theo giản đồ Orgel ở hình 4.9a, vân hấp thụ duy nhất ở vùng khả kiến của các phức ghi trong bảng 4.3 là ứng với chuyển mức $E_g \rightarrow T_{2g}$.

e. Phức chất của Mn^{2+} và Fe^{3+} (cấu hình d^5)

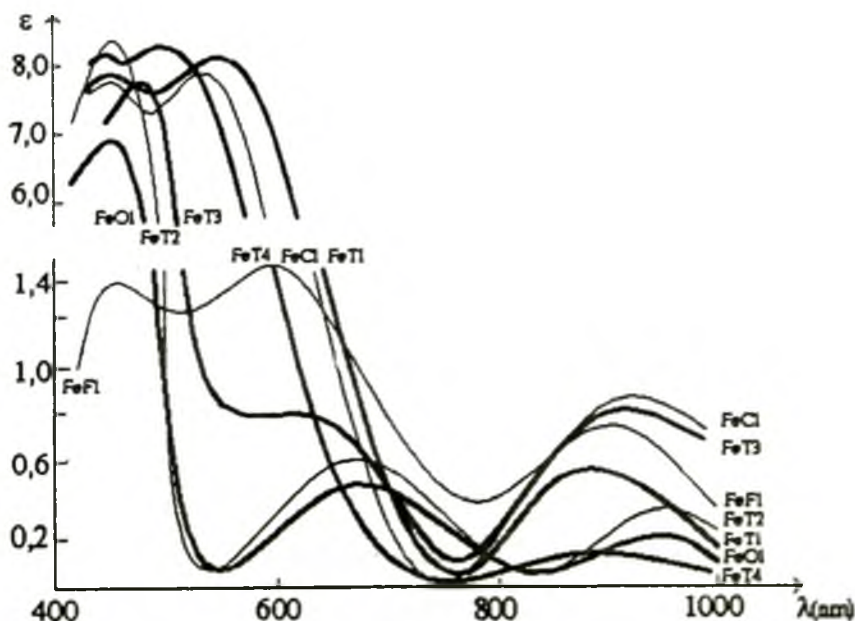
Chúng tôi đã ghi phổ của phức $[Mn(HCOO)_2(H_2O)_2]$ trong dung dịch nước. So với phổ của phức aquo $[Mn\ (H_2O)_6]^{2+}$ thì thấy vị trí các vân phổ thay đổi không đáng kể, nhưng cường độ vân phổ thì lớn hơn nhiều. Dựa vào giản đồ tách mức năng lượng của Mn^{2+} có thể quy kết các vân hấp thụ (λ_{max}(nm)/ε) trên phổ của 2 phức trên như sau:

$[Mn\ (H_2O)_6]^{2+}$	:	337/0,02	357/0,024	400/0,035	435/0,015	530/0,017
$[Mn(HCOO)_2(H_2O)_2]$	:	339/0,081	359/0,090	407/0,060	430/0,045	523/0,040
Chuyển mức từ $^6A_{1g} \rightarrow$	:	^4E_g(D)	$^4T_{2g}$(D)	^4E_g(G), $^4A_{1g}$	$^4T_{2g}$(G)	$^4T_{1g}$(G)

Đáng lưu ý là, các phức chất MnO1, MnT1, MnC1 (bảng 4.3) do chúng tôi thu được từ phản ứng của $KMnO_4$ với axit oxalic, tactric, xitric tương ứng, còn phức $[Mn(HCOO)_2(H_2O)_2]$ thì từ MnO_2 và HCOOH. Chính nhờ sự phân tích phổ d-d như vừa trình bày ở trên mà chúng tôi đã xác định được rằng các phức thu được từ $KMnO_4$ là phức bát diện của Mn(III), còn từ MnO_2 là phức bát diện của Mn(II).

Để chế tạo các chất màu thấm tan dùng cho granit nhân tạo, chúng tôi đã tổng hợp nhiều dãy phức chất của kim loại chuyển tiếp với các axit hữu cơ. Các phức chất thu được có thành phần rất khác nhau. Cùng với các phương pháp khác, chúng tôi thường sử dụng phổ hấp thụ tử ngoại-khả kiến để xác định cấu tạo của chúng. Hình 4.14 trình bày phổ hấp thụ ở vùng 400 - 1000 nm của một số phức chất fomiato, oxalato, tatrato và xitrato của Fe(III). Bảng 4.4 liệt kê các vân hấp thụ của chúng.

Hình 4.14 và bảng 4.4 cho thấy các phức chất fomiato, oxalato, tatrato và xitrato của Fe(III) có 3 vân hấp thụ với $\varepsilon < 10$. Các vân đó đều ứng với các chuyển mức d-d. Tương tự như Mn(II), ion Fe(III) cũng có cấu hình d^5, theo lí thuyết phức của nó sẽ có số vân hấp thụ nhiều hơn, nhưng có thể do cường độ bước chuyển quá nhỏ, nên chúng không xuất hiện trên phổ.



Hình 4.14. Phổ d-d của một số phức chất của Fe(III).

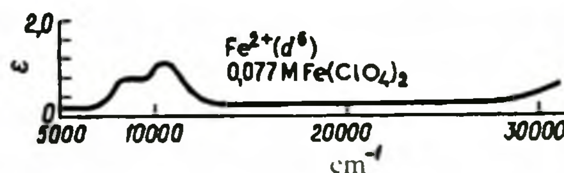
Bảng 4.4. Hấp thụ khả kiến của một vài phức chất của Fe^{3+}

Kí hiệu	Công thức phân tử	λ_{max} (nm) / ε		
FeF1	$[Fe(HCOO)_3(H_2O)].1/3H_2O$	456/1,3	632/1,5	906/ 0,7
FeO1	$K_3[Fe(C_2O_4)_3].3H_2O$	450/6,9	677/0,4	966/ 0,2
FeT1	$Na[Fe(C_4H_2O_6)(H_2O)_2]$	456/7,8	534/7,8	869/ 0,43
FeT2	$K_2[(C_4H_3O_2)Fe(C_4H_4O_z)]H_2O$	453/8,33	674/0,6	974/0,5
FeT3	$H[Fe(C_4H_2O_6)].1/2H_2O$	485/7,9	419/0,8	904/0,8
FeT4	$[Fe(C_4H_4O_6)(OH)]$	456/8,07	475/8,03	903/0,13
FeC1	$Na[Fe_2(C_6H_7O_7)(C_6H_6O_7)(OH)_2]$	452/7,6	525/7,56	944/0,8

g. Phức chất của Fe^{2+} (cấu hình d^6)

Theo giản đồ Orgel, phổ d-d của phức chất bát diện của Fe^{2+} chỉ có 1 vân hấp thụ ứng với chuyển mức $^5T_{2g} \rightarrow {}^5E_{2g}$. Ví dụ, ở phổ của phức $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$ (hình 4.15) có 1 vân phổ ở 909 nm với ε = 1,0 và 1 vai phổ ở 1110 nm.

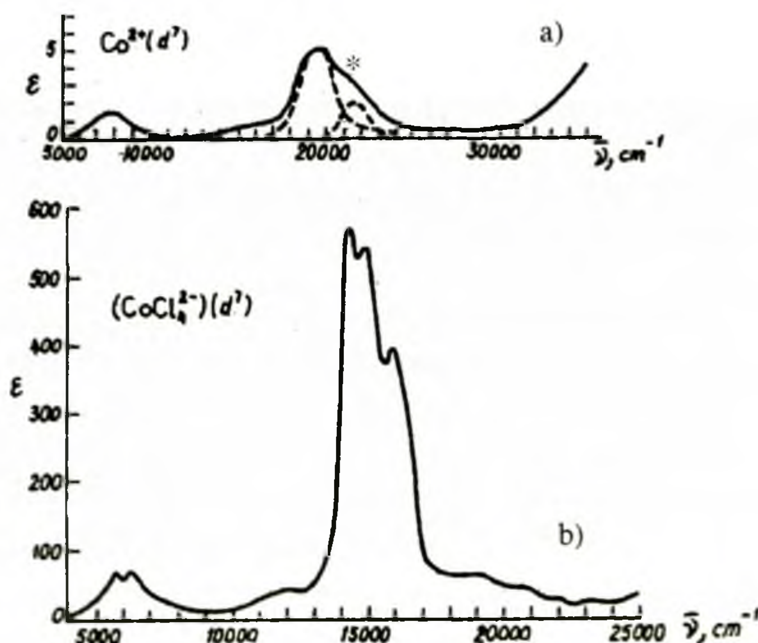
Phổ của các phức fomiato, oxalato, tatrato và xitrato mà chúng tôi điều chế từ muối của Fe(III) với các axit hữu cơ có tính khử (hình 4.14) khác hẳn phổ của phức chất Fe(II). Như vậy là trong các phản ứng điều chế đó, Fe(III) đã không bị khử xuống Fe(II).



Hình 4.15. Phổ d-d của phức $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$.

h. Phức chất của Co^{2+} (cấu hình d^7)

Đa số các phức phối trí 6 của Co(II) có cấu hình electron spin cao. Giản đồ Orgel đối với chúng được trình bày ở hình 4.9b. Trạng thái cơ bản của chúng là $^4T_{1g}$ và tương tác spin - obitan là đáng kể. Ở các phức này theo lí thuyết, có 3 bước chuyển: $^4T_{1g}(F) \rightarrow {}^4T_{2g}$, $^4T_{1g}(F) \rightarrow {}^4A_{2g}$, $^4T_{1g}(F) \rightarrow {}^4T_{1g}(P)$. Bước chuyển $^4T_{1g}(F) \rightarrow {}^4A_{2g}$ là chuyển mức 2 electron nên không thấy được. Phổ electron của $[Co(H_2O)_6]^{2+}$ (bát diện) và $[CoCl_4]^{2-}$ (tứ diện) được trình bày ở hình 4.16 a và b.



Hình 4.16. Phổ electron của: a- $[Co(H_2O)_6]^{2+}$ (0,021 M $Co(BF_4)_2$ trong H_2O; b- $[CoCl_4]^{2-}$ (0,001 M $CoCl_2$ trong HCl 10 M). Đường nét đứt chỉ 2 vân hợp thành vân quan sát được.

Vân hấp thụ ở ~ 20000 cm^{-1} (500 nm/5,3) (hình 4.16a) là ứng với chuyển mức $^4T_{1g}(F) \rightarrow {}^4T_{1g}(P)$. *Vai phổ* ở cạnh vân này (chỗ đánh dấu sao) là do tương tác spin - obitan ở trạng thái kích thích $^4T_{1g}(P)$ đã làm mất sự suy biến. Vân hấp thụ ở 8350 cm^{-1} (1197 nm/1,5) là ứng với chuyển mức $^4T_{1g}(F) \rightarrow {}^4T_{2g}$.

Giản đồ các mức năng lượng của phức tứ diện của Co(II) tương tự với trường hợp của Cr(III) (xem giản đồ Orgel và giản đồ Tanabe - Sugano ở hình 4.9 và hình 4.12). Ở hình 4.16b, vân hấp thụ ở ~ 15000 cm^{-1} (667 nm/80) được qui cho chuyển mức $^4A_2 \rightarrow {}^4T_1$ (P). Cấu trúc tinh vi (gồm nhiều đỉnh nhỏ) của vân này là do tương tác spin - obitan ở trạng thái T. Vân hấp thụ ở ~ 6000 cm^{-1} (1667 nm/570) là ứng với chuyển mức $^4A_2 \rightarrow {}^4T_1(F)$. Còn vân ứng với chuyển mức $^4A_2 \rightarrow {}^4T_2$ thì nằm ở vùng 4500 - 3000 cm^{-1}. Như vậy 2 vân hấp thụ của phức tứ diện của Co(II) đều ở bước sóng dài hơn nhiều và giá trị ε cao hơn hàng trăm lần so với 2 vân của phức bát diện của Co(II).

Hầu như tất cả các phức chất của coban(II) mà chúng tôi điều chế và ghi phổ (bảng 4.5) đều có 2 vân hấp thụ với λ_{max} trong khoảng 510 - 720 nm với ε trong khoảng 0,3 - 13, có lẽ vân thứ hai của phức CoC1 quá yếu nên không ghi được ở nồng độ đã pha. Sự giống nhau giữa phổ các phức chất của coban(II) ở bảng 4.5 với phổ của $[Co(H_2O)_6]^{2+}$ (hình 4.16a) đã xác nhận rằng các phức chất đó có cấu hình bát diện.

Bảng 4.5. Các vân phổ d-d ở một số phức chất của Co(II)

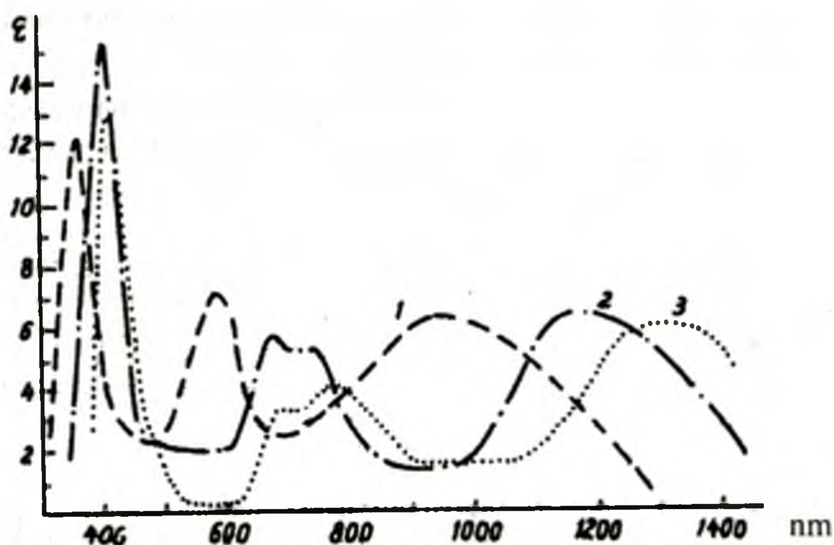
Kí hiệu	Công thức phân tử	λ_{max} (nm) / ε	
CoF1	$[Co(HCOO)_2(H_2O)_2]$	513/7,8	700/0,3
CoT1	$K_2[Co(C_4H_2O_6)(H_2O)_2].2H_2O$	512/11	742/0,3
CoC1	$Na_4[Co(C_6H_5O_7)_2]$	510/9,3	
CoC2	$Na_4[Co(C_xH_5O_7)_2(H_2O)_2].2H_2O$	532/31	720/10
CoC3	$Na_2[Co(C_6H_4O_7)(H_2O)_2]$	526/9,5	716/1,6
CoC4	$Na[Co(C_xH_5O_7)(H_2O)_2$	531/13,3	724/3,6
CoC5	$Na_4[Co(C_6H_5O_7)_2(H_2O)_2].H_2O$	532/11	723/3,9
CoC6	$Na[Co(C_6H_5O_7)(H_2O)_2].2H_2O$	526/12,8	720/2,1

i. Phức chất của Ni^{2+}, Pt^{2+} (cấu hình d^8)

Đối với các phức bát diện của Ni^{2+} (cấu hình d^8, giản đồ phía bên trái hình 4. 9b) ta cũng dự đoán có 3 bước chuyển: $^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{2g}$, $^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}$ (F), $^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}$ (P). Phổ của một vài phức chất loại đó được nêu ra ở hình 4.17, các vân hấp thụ ứng với mỗi chuyển mức được ghi trong bảng 4.6.

Bảng 4.6. Cực đại hấp thụ ở một số phức bát diện của Ni^{II}, nm
(Giá trị trong ngoặc là của vai phổ, giá trị ε đều nhỏ hơn 20, xem ở hình 4.17a)

Phối tử	$^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{2g}$	$^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}$ (F)	$^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}$ (P)
H_2O	1176	649	385
NH_3	952	571	354
$(CH_3)_2SO$	1294	771	416
$HCON(CH_3)_2$	1176	735, (671)	400
$CH_3CON(CH_3)_2$	1321	785, (700)	420



Hình 4.17a. Phổ electron (dung môi CH_3NO_2): 1) $[Ni(NH_3)_6](ClO_4)_2$;
2) $[Ni(HCONMe_2)_6](ClO_4)_2$; 3) $[Ni(CH_3CONMe_2)_6](ClO_4)_2$.

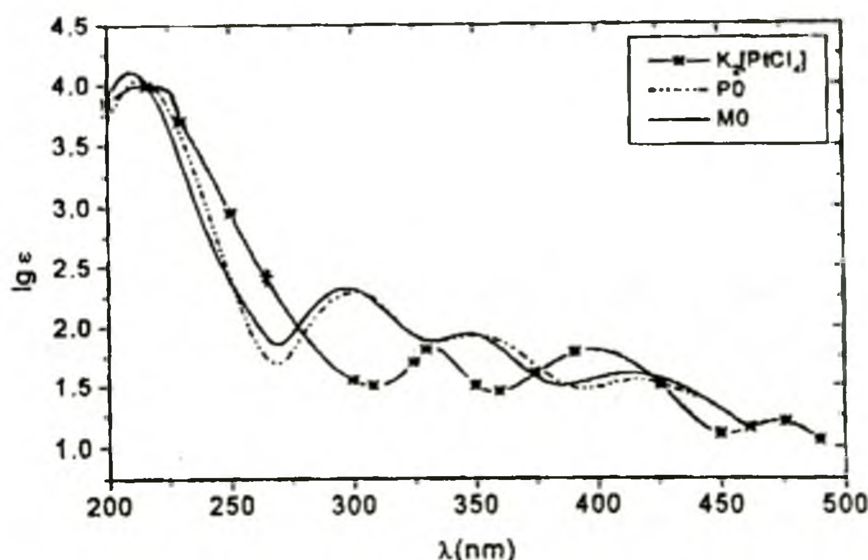
Phức bát diện của Ni(II) thường cho 3 vân hấp thụ ở 8000 - 13000, 15000 - 19000, 25000 - 29000 cm^{-1}. Vị trí chính xác của chúng phụ thuộc vào số Δ và β (β đặc trưng cho sự khác biệt về năng lượng giữa trạng thái ^3P ở phức chất với trạng thái ^3P ở ion tự do trong pha khí). Hệ số hấp thụ mol của các vân đó không vượt quá 20. Sự trùng khớp giữa tần số tính toán và tần số tìm thấy bằng thực nghiệm của vân trung bình được xem như bằng chứng của phức O_h.

Bảng 4.6 đã quy kết 3 bước chuyển ở phổ chuyển d-d trong phức chất bát diện của Ni^{2+}. Bước chuyển thứ nhất ở vùng hồng ngoại gần là chuyển mức $^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{2g}$, bước chuyển thứ hai ở vùng khả kiến ứng với chuyển mức $^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}$ (F), còn bước chuyển thứ ba có thể dời về tận vùng tử ngoại gần ứng với chuyển mức $^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}$ (P). Về mặt cường độ hấp thụ, các vân phổ d-d ở các phức chất bát diện đối xứng (trường O_h) ứng với chuyển mức bị cấm nên giá trị ε thường rất nhỏ (cỡ hàng chục

hoặc hàng đơn vị). Khi chuyển sang các trường kém đối xứng hơn thì giá trị ε tăng lên. Ở trường vuông phẳng đối với Ni(II) (cấu hình d^8) các vân chuyển mức d-d là những vân khá mạnh ứng với ε = 100 - 350.

Phức $Ni\{OP[N(CH_3)_2]_3\}_4Cl_2$ có thể có cấu trúc tứ diện (D_{2d}), vuông phẳng, hoặc một kiểu bát diện lệch khác. Sự giống nhau giữa phổ electron của phức chất đó với phức $[NiCl_4]^{2-}$ cho thấy cấu trúc của phức mới tổng hợp đó phải là tứ diện như phức $[NiCl_4]^{2-}$ đã biết. Phổ electron của phức $[Ni(NO_3)_4]^{2-}$ có đặc điểm như phổ của phức phối trí 6. Điều đó cho thấy có 2 nhóm NO_3^- đã thể hiện dung lượng phối trí 2 [drago].

Pt(II) cũng thuộc cấu hình d^8 như Ni(II) chắc chắn rằng các vân phổ d-d của phức chất vuông phẳng cũng sẽ có cường độ lớn tương tự như nhau. Các phức chất của Pt(II) mà chúng tôi nghiên cứu thường là các phức ít tan, chỉ có một số ít trường hợp là có độ tan đủ để đo phổ d-d. Hình 4.17b trình bày phổ electron của 2 phức monoamin do chúng tôi tổng hợp: $K[Pt(Piperidin)Cl_3]$, (PO); $K[Pt(Morpholin)Cl_3]$, (MO) và phổ của $K_2[PtCl_4]$ để so sánh.



Hình 4.17b. Phổ electron của $K_2[PtCl_4]$; $K[Pt(Piperidin)Cl_3]$, (PO); $K[Pt(Morpholin)Cl_3]$, (MO).

Giản đồ các mức năng lượng đối với cấu hình d^8 trong trường vuông phẳng là khá phức tạp, nó gồm tới 7 phân mức từ thấp lên cao là B_{1g}, A_{2g}, E_g, B_{2g}, E_g (F), A_{2g} (P), E_g (P) vì thế việc qui kết các vân phổ cho một chuyển mức nào đó là rất khó thực hiện.

Đối với $K_2[PtCl_4]$ ngoài vân thứ nhất ở 216 nm đã được qui kết cho chuyển mức kèm chuyển điện tích (xem mục 4.4.2) thì trên phổ mà chúng tôi ghi được còn

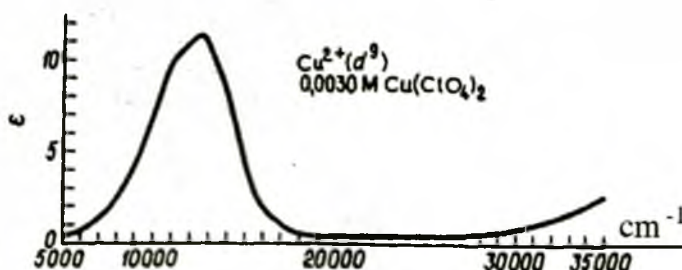
có 3 vân hấp thụ với hệ số hấp thụ $\varepsilon < 100$ và 1 vai phổ. Vai phổ này có cường độ nhỏ nhưng trải rộng tới gần 600 nm, đó là dấu hiệu của 1 vân phổ rất yếu. Bởi vì K^+ và phối tử Cl^- không hấp thụ ở vùng này, cả 4 vân phổ đó được gây ra bởi các chuyển mức d-d ở ion Pt^{2+}. Tuy nhiên cho đến nay chưa có được sự thống nhất trong việc quy kết từng vân phổ.

Phổ hấp thụ electron của dung dịch $K[Pt(Piperidin)Cl_3]$, $K[Pt(Morpholin)Cl_3]$ ở nồng độ khoảng 10^{-4} M chỉ thể hiện 1 cực đại hấp thụ (205 nm và 210 nm). Nhưng khi ghi phổ đối với dung dịch của chúng ở nồng độ khoảng 10^{-2} M thì đều xuất hiện 3 vân phổ trong vùng 300 - 414 nm (hình 4.17b). Dựa vào sự tương tự với phổ của phức vuông phẳng $K_2[PtCl_4]$, có thể dự đoán rằng 3 vân hấp thụ đó cũng được gây nên bởi các chuyển mức d-d trong đó có 1 cực đại hấp thụ thể hiện ở vùng tử ngoại gần (λ_{max}: 300 nm với $\lg\varepsilon = 2,25 \div 2,29$), tức là vân này có cường độ khá lớn như trường hợp phức vuông phẳng của Ni(II) vừa nêu ở trên.

Màu sắc của phức chất phụ thuộc vào nhiều yếu tố. Những dữ kiện trên phổ d-d cũng góp phần giải thích sự khác nhau về màu sắc. Hình 4.17b cho thấy các vân hấp thụ cực đại của $K_2[PtCl_4]$ nằm ở vùng sóng dài hơn so với M0 và P0, còn vân hấp thụ của M0 và P0 thì ở bước sóng tương đương nhau. Điều này phù hợp với thực tế là $K_2[PtCl_4]$ có màu đỏ tức là thẫm màu hơn so với màu vàng da cam của hai phức chất kia.

k. Phức chất của Cu^{2+} (cấu hình d^9)

Các phức chất của đồng (II) thường có cấu trúc hình học khác nhau và thường là các phức spin thấp. Trên phổ của chúng quan sát thấy 1 vân rất rộng cực đại ở 15000 ± 5000 cm^{-1} được xem như là bao gồm tất cả các chuyển mức chờ đợi. Chẳng hạn phổ của Cu^{2+} trong dung dịch nước có dạng như ở hình 4.18. Tuy nhiên, khả năng chuyển mức với năng lượng cao hơn xuất hiện ở vùng tử ngoại và bị che lấp bởi vân chuyển dịch điện tích. Nói chung phổ electron của phức Cu(II) ít có giá trị để xác định cấu trúc.



Hình 4.18

Phổ d-d của dung dịch $Cu(ClO_4)_2$ 0,003 M.

Các thí dụ nêu trên cho thấy việc phân tích tỉ mỉ phổ d-d sẽ cho ta những thông tin quý giá về cấu trúc của phức chất các kim loại chuyển tiếp dãy d.

4.4. PHỔ CHUYỂN ĐIỆN TÍCH [86, 87]

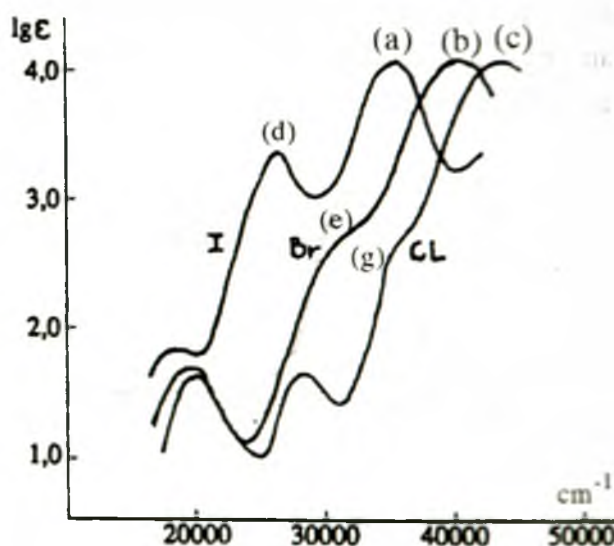
4.4.1. Chuyển mức kèm chuyển điện tích

Chuyển mức kèm chuyển điện tích (charge transfer transitions, viết tắt: CT) là sự kích thích electron từ một nguyên tử này (hoặc một nhóm nguyên tử) đến một nguyên tử (hoặc một nhóm nguyên tử) khác trong cùng một phân tử. Chẳng hạn, ở phức chất $[M(L)(L')X_2]$ với L và L' là các phối tử không no nhiều nguyên tử, còn X là phối tử đơn nguyên tử, có thể có sự chuyển mức theo các kiểu sau. Kích thích từ kim loại đến phối tử $M \rightarrow L$, kí hiệu là MLTC. Các obitan nhận ở các phối tử không no thường là obitan π^*. Kích thích từ phối tử đến kim loại $X \rightarrow M$, $L \rightarrow M$, $L' \rightarrow M$ (kí hiệu là LMCT), kích thích từ phối tử đến phối tử $X \rightarrow L$, $X \rightarrow L'$, và $L \rightarrow L'$ kí hiệu là LLCT. Các chuyển mức đó liên quan tới các electron σ hoặc π ở X, L, L'. Các chuyển mức đó là được phép về mặt electron nên có hệ số hấp thụ mol (ε) vào cỡ 10^3 - 4.10^4 $Lmol^{-1}cm^{-1}$ hoặc lớn hơn. Phổ ứng với các chuyển mức kèm chuyển điện tích được gọi là *phổ chuyển điện tích*.

Chuyển mức kèm chuyển điện tích từ phối tử vô cơ đến kim loại ở các phức chất thường thể hiện ở vùng tử ngoại và đặc trưng bởi cường độ hấp thụ lớn ($\varepsilon \geq 10^4$). Ví dụ ở các phức pentaamminhalogeno Co(III), $[Co(NH_3)_5X]^{2+}$, vân ứng với chuyển mức kèm chuyển điện tích từ halogen tới Co (LMCT) có $\varepsilon > 10^4$ (hình 4.19). Vân này chuyển dịch về phía sóng dài theo qui luật Cl < Br < I. Giá trị λ_{max} tăng theo khả năng nhường electron của halogen, phù hợp với thực tế là năng lượng cần để kích thích bước chuyển giảm khi khả năng nhường electron của halogen tăng.

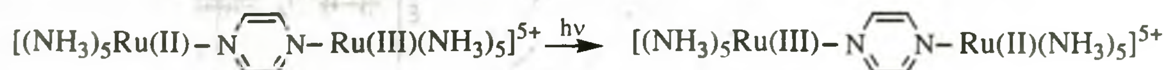
Phổ tử ngoại khả kiến của $[Co(NH_3)_5X]^{2+}$ với X = Cl, Br, I là tổ hợp của phổ chuyển d-d với phổ chuyển điện tích. (a), (b), (c) chỉ các đỉnh của các vân hấp thụ ứng với LMCT, $\lambda_{max}(a) > \lambda_{max}(b) > \lambda_{max}(c)$. Các vân hấp thụ với lgε < 2 là ứng với chuyển mức d-d (xem phổ của Co^{2+} trong dung dịch nước ở mục 4.3). Các vai phổ (g), (e) và đỉnh phổ (d) là kết quả cộng hợp của vân hấp thụ d-d với vân hấp thụ LMCT.

Sự chuyển điện tích ở phức chất khi hấp thụ bức xạ có thể dẫn tới phản ứng oxi hóa - khử. Chẳng hạn, khi chiếu bức xạ 230 nm lên phức $[Co(NH_3)_5I]^{2+}$ và phức $[Co(NH_3)_3N_3]^{2+}$ (các phức này có vân hấp thụ ở ~ 230 nm) thì chúng bị phân hủy tạo thành I_2, N_2 và Co(II).



Hình 4.19. Phổ electron của $[Co(NH_3)_5X]^{2+}$.

Trong một số phức đa nhân lại có sự chuyển dịch electron giữa các ion trung tâm với mức oxi hóa khác nhau, chẳng hạn giữa Ru(II) và R(III):



Chính sự chuyển electron như vậy đã là nguyên nhân xuất hiện màu mạnh (cường độ lớn) ở các metallome chứa những nguyên tử kim loại ở các mức oxi hóa khác nhau $[L_5M^{II} - X - M^{III}L_5]^{n+}$ (ở đây L là các phối tử dung lượng phối trí 1, X - phối tử cầu nối, M là ion kim loại). Sự chuyển electron giữa các nguyên tử kim loại cần năng lượng tương đối nhỏ, vì vậy nó thường thể hiện ở vùng khả kiến. Màu xanh rất mạnh (ε lớn) của $KFe[Fe(CN)_6]$ (xanh Pruss) cũng được giải thích là do sự chuyển electron giữa ion Fe(II) và ion Fe(III) mà điều đó không có được ở các phức chất $K_3[Fe(CN)_6]$ và $K_4[Fe(CN)_6]$ riêng biệt.

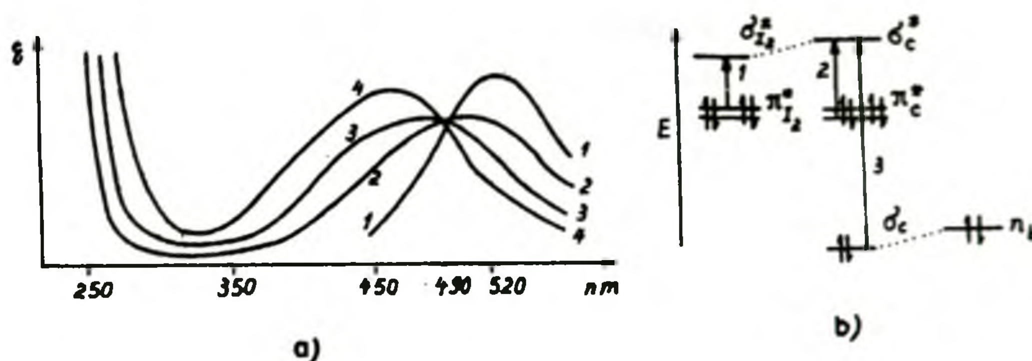
Chuyển mức do sự chuyển electron từ obitan định vị chủ yếu ở nguyên tử kim loại đến phối tử thường gặp ở các phức chất chứa các phối tử có các obitan π^* trống. Thí dụ, ở các phức của Fe(II), Cu(I)... với phenantrolin có vân hấp thụ ở vùng khả kiến ứng với sự chuyển electron từ obitan T_{2g} của kim loại đến obitan trống π^* của phenantrolin (chuyển mức $d \rightarrow \pi^*$). Vì vậy phenantrolin và các dẫn xuất của nó được dùng để xác định Fe^{2+}, Cu^+ bằng phương pháp trắc quang.

Hiện tượng đổi màu khi tạo phức phân tử cũng thường liên quan đến chuyển mức kèm chuyển điện tích. Chẳng hạn, I_2 trong dung môi trơ như CCl_4 có màu tím (λ_{max} 520 nm). Khi thêm vào đó các bazơ Liuyt như axeton, ete, rượu, amin benzen và đồng đẳng thì dung dịch chuyển thành màu nâu hung. Phổ electron của dung dịch thay đổi rất rõ rệt: Khi nồng độ bazơ tăng lên, vân hấp thụ của iot chuyển dần về phía sóng ngắn (chuyển dịch xanh), đồng thời xuất hiện thêm 1 vân mới có cường độ rất lớn ở gần 250 nm (hình 4.20a), vân này có nguồn gốc do bước chuyển kèm điện tích. Sự có mặt của điểm đẳng quang ở 490 nm chứng tỏ trong dung dịch có mặt 2 tiểu phân hấp thụ là I_2 và phức phân tử B: I-I (B chỉ bazơ Liuyt). Phức chất phân tử được hình thành là do tương tác của cặp electron n của bazơ đối với obitan trống σ^* của iot. Các chuyển mức gây nên sự hấp thụ của I_2 và của phức B: I_2 được chỉ ra ở hình 4.20 b, ở đó các obitan có thêm chữ c là của phức chất, đôi electron n_b là của bazơ cung cấp để hình thành liên kết σ_c.

Ion triiođua I_3^- chính là phân tử trong đó I_2 là axit Liuyt còn I^- là bazơ:

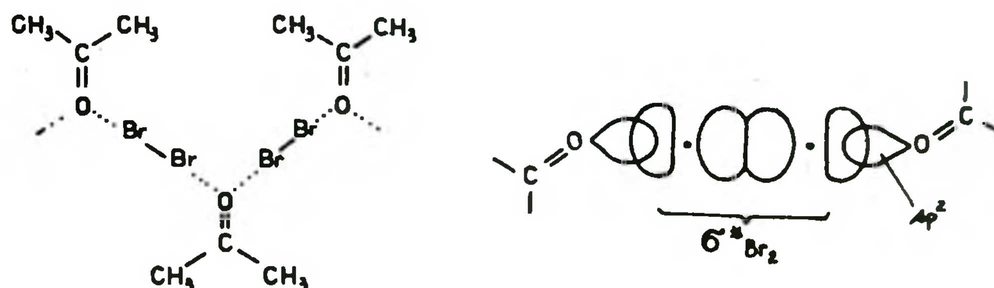


$$I_{2\,(rắn)} + I^-_{(solvat\ hóa)} \rightleftharpoons I^-_{3\,(solvat\ hóa)} \qquad K = 725$$



Hình 4.20. a- Phổ electron của dung dịch I_2 trong CCl_4: 1- không có mặt bazơ Liuyt; 2, 3, 4- có bazơ Liuyt với nồng độ tăng dần 2 < 3 < 4; b- Các chuyển mức electron: 1- chuyển mức $\pi^* \rightarrow \sigma^*$ ở I_2 (520 nm); 2- chuyển mức $\pi_c^* \rightarrow \sigma_c^*$ ở phức $B:I_2$ (450 nm); 3- chuyển mức kèm chuyển điện tích ở phức $B:I_2$ (250 nm).

Brom cũng tạo phức chất phân tử với các bazơ Liuyt. Chẳng hạn phức chất $(CH_3)_2CO.Br_2$ có cấu tạo trong đó Br_2 đóng vai trò cầu nối giữa 2 phân tử axeton và liên kết được hình thành là do tương tác của đôi electron n của oxi cacbonyl với obitan trống σ^* của brom (hình 4.21). Chuyển mức kèm chuyển điện tích ở phức này cũng góp phần vào màu của nó.



Hình 4.21. Phức chất phân tử giữa brom và axeton.

Khi hình thành phức chất phân tử với các nhân thơm, iot sử dụng các electron π của nhân thơm. Phức chất $C_6H_6.I_2$ có cấu trúc trong đó phân tử I_2 nằm dọc theo trục đối xứng bậc 6 của phân tử benzen.

Clo, brom, iot đều tạo hợp chất bọc với amilo của tinh bột. Bản chất của liên kết ở các hợp chất bọc đó có lẽ cũng liên quan tới việc tạo phức phân tử mà các halogen đóng vai trò axit Liuyt còn các nguyên tử oxi của các nhóm hiđroxyl của tinh bột đóng vai trò bazơ. Sự đổi màu của iot trong dung dịch hồ tinh bột là kết quả của những chuyển mức electron ở phức bọc của amilo với iot bao gồm cả chuyển mức kèm chuyển điện tích.

4.4.2. Ghi và phân tích phổ chuyển điện tích của phức chất

Như đã trình bày ở trên, chuyển mức kèm chuyển điện tích là chuyển mức được phép nên có hệ số hấp thụ mol (ε) vào cỡ 10^3 - 4.10^4 $Lmol^{-1}cm^{-1}$ hoặc lớn hơn. Vì thế muốn thu được phổ chuyển điện tích của một phức chất mới, nên chuẩn bị dung dịch với nồng độ cỡ 10^{-3} M, khi ghi phổ thì điều chỉnh cho thích hợp.

Nhiều loại phối tử hữu cơ cũng có những vân hấp thụ với cường độ và bước sóng tương tự như vân chuyển điện tích, vì vậy phổ thu được từ dung dịch với nồng độ < 10^{-3} thường gồm không chỉ các vân chuyển điện tích mà cả các vân hấp thụ của phối tử hữu cơ (xem mục 4.5). Dưới đây sẽ dẫn ra một số thí dụ phân tích phổ chuyển điện tích của phức chất.

Bảng 4.7 liệt kê các vân hấp thụ trên phổ tử ngoại của một số phức chất monoamin trihalogenoplatinat(II) đo trong dung dịch nước ở nồng độ 10^{-3} - 10^{-4} M. Trong điều kiện đó, $K_2[PtCl_4]$ cho 1 vân hấp thụ mạnh (lgε = 3,99) ở 216 nm và một vai phổ ở 230 nm, các phức monoamin trihalogenoplatinat(II) cũng đều cho 1 vân mạnh ở 206-215 nm, một số chất còn có thêm 1 vai phổ hoặc một vài vân phổ khác nữa. Căn cứ vào vị trí và cường độ, có thể qui kết vân hấp thụ ở 216 nm trên phổ của $K_2[PtCl_4]$ ứng với chuyển mức kèm chuyển điện tích từ clo tới Pt(II). Từ đó có thể cho rằng vân hấp thụ với λ_{max} ở 206 - 215 nm trên phổ của các phức $[PtAmX_3]^-$ cũng có cùng nguồn gốc. Thật vậy, ở 8 phức chất bên trái của bảng 4.7, mặc dù các amin trong cầu nội là khác nhau, nhưng khi chuyển từ phức chất cloro sang phức chất bromo thì λ_{max} đều tăng thêm khoảng 5 nm [75].

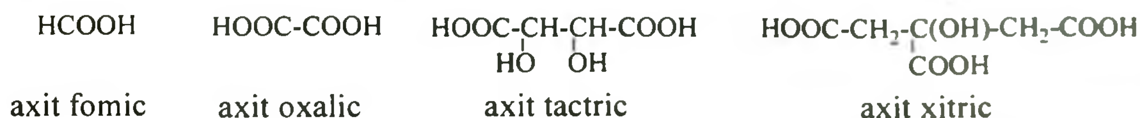
Bảng 4.7. Hấp thụ tử ngoại của một số phức monoamintrihalogenoplatinat(II)

Phức chất	λ_{max} (nm) / lgε	Phức chất	λ_{max} (nm) / lgε
$K[PtNH_3Cl_3]$	210/3,76	$K[PtMeNH_2Cl_3]$	215/4,18
$K[PtNH_3Br_3]$	215/4,16	$K[PtEtNH_2Cl_3]$	215/4,16
$NH_4[PtNH_3Cl_3]$	210/3,75	$K[Pt(pip)Cl_3]$	210/4,02
$NH_4[PtNH_3Br_3]$	215/4,13	$K[Pt(mor)Cl_3]$	206/4,08
$K[PtpyCl_3]$	210/4,29; 260/vai	$K[Pt(PhNH_2)Cl_3]$	213/4,0; 230/4,04
$K[PtpyBr_3]$	216/4,27; 262/vai		315/2,95
$(pyH)[PtpyCl_3]$	209/4,03; 260/3,38	$K[Pt(m\text{-}CH_3PhNH_2)Cl_3]$	211/4,57;02/3,34
$(pyH)[PtpyBr_3]$	214/4,00; 262/3,78	$K_2[PtCl_4]$	216/3,99; 230/vai

Đối với $K_2[PtCl_4]$, vai phổ ở 230 nm rất gần với vân phổ chính nên có thể coi nó vẫn thuộc chuyển mức kèm chuyển điện tích nhưng khác chút ít về năng lượng do dao động trong phức chất gây nên. Các vai phổ và vân phổ ở các phức chất khác trong bảng 4.7 khác nhiều về mặt năng lượng so với vân phổ chuyển điện tích. Mặt

khác, chính các amin như pyriđin (py), anilin ($PhNH_2$), *m*-toluiđin (*m*-CH_3PhNH_2) cũng có những vân hấp thụ ở vùng phổ đang xét (xem mục 4.5), vì vậy các vai phổ và vân phổ nói trên có nguồn gốc từ sự hấp thụ của phối tử.

Bảng 4.8 liệt kê các vân hấp thụ tử ngoại của phức chất của một số kim loại chuyển tiếp dãy d với axit fomic, axetic, oxalic, tactric và xitric có công thức cấu tạo như sau:

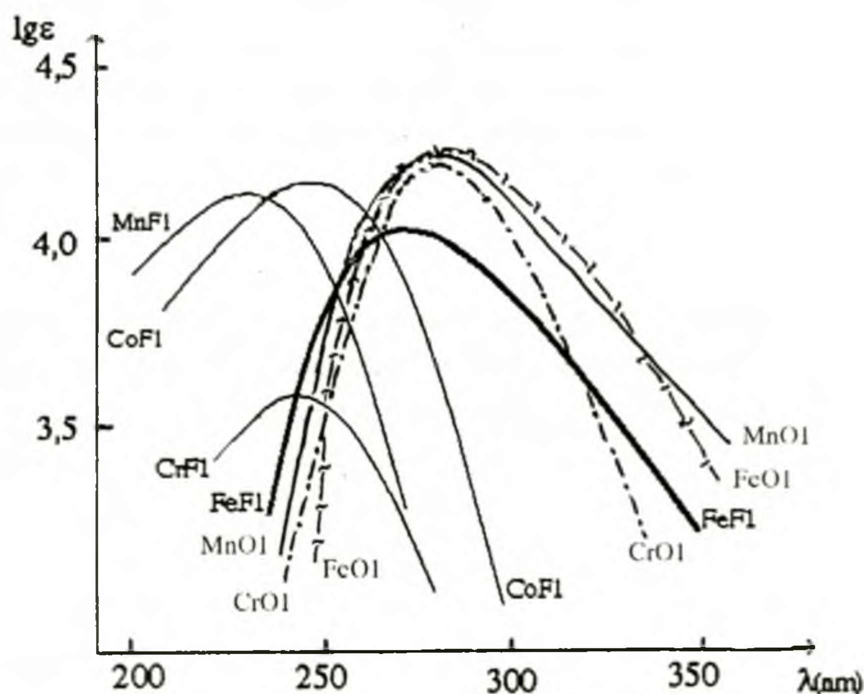


Bảng 4.8. Hấp thụ tử ngoại của một số phức cacboxylato kim loại chuyển tiếp [20]

TT	Kí hiệu	Công thức phân tử	λ_{max} (nm)/lgε
1	CrF1	$[Cr(HCOO)_3(H_2O)].1/3H_2O$	238/3,58
2	MnF1	$[Mn(HCOO)_2(H_2O)_2]$	232/4,18
4	FeF1	$[Fe(HCOO)_3(H_2O)]1/3H_2O$	270/4,08
5	CoF1	$[Co(HCOO)_2(H_2O)_2]$	247/4,18
6	NiF1	$[Ni(HCOO)_2(H_2O)_2]$	250/4,0
7	CrO1	$K_3[Cr(C_2O_4)_3].2,5H_2O$	278/4,2
8	MnO1	$K_8[Mn_2(C_2O_4)_7].5H_2O$	278/4,23
9	FeO1	$K_3[Fe(C_2O_4)_3].3H_2O$	278/4,24
10	CrT1	$H[Cr(C_4H_4O_6)(H_2O)_4].2H_2O$	242/4,19
11	MnT1	$K[Mn(C_4H_4O_6)_2]$	240/4,14; 270/3,57
12	FeT1	$Na[Fe(C_4H_2O_6)(H_2O)_2]$	245/4,6; 340/4,23
13	FeT2	$K_2[(C_4H_3O_z)Fe(C_4H_4O_z)]H_2O$	235/4,2; 310/3,8
14	FeT3	$H[Fe(C_4H_2O_6)].1/2H_2O$	236/4,2; 310/3,9
15	FeT4	$[Fe(C_4H_4O_6)(OH)]$	245/3,48; 340/3,9
16	CoT1	$K_2[Co(C_4H_2O_6)(H_2O)_2]. 2H_2O$	238/3,56
17	CrC1	$Na_3[Cr(C_6H_5O_7)_2(H_2O)_2].2H_2O$	240/4,13; vai 280-290
18	MnC1	$Na[Mn(C_6H_4O_7(H_2O)_2]$	245/4,15; vai 380-390
19	FeC1	$Na[Fe_2(C_6H_7O_7)(C_6H_6O_7)(OH)_2]$	245/4,57; vai 345-355
20	CoC1	$Na_4[Co(C_6H_5O_7)_2]$	249/5,06
21	CoC2	$Na_4[Co(C_xH_5O_7)_2(H_2O)_2].2H_2O$	249/5,0
22	CoC3	$Na_2[Co(C_6H_4O_7)(H_2O)_2]$	244/4,84
23	CoC4	$Na[Co(C_xH_5O_7)(H_2O)_2$	249/4,83
24	CoC5	$Na_4[Co(C_6H_5O_7)_2(H_2O)_2].H_2O$	251/4,9
25	CoC6	$Na[Co(C_6H_5O_7)(H_2O)_2].2H_2O$	252/4,5

Như ở mục 4.5 sẽ thấy, các axit fomic, oxalic, tactric, xitric hay các muối của chúng chỉ hấp thụ mạnh ở vùng tử ngoại xa ($\lambda < 200$ nm). Chúng tôi đã ghi phổ của dung dịch 10^{-3} của các axit và muối sau: $H_2C_2O_4$, $K_2C_2O_4$, $H_2C_4H_4O_6$, $Na_2C_4H_4O_6$, $H_3C_6H_5O_7$, $Na_3C_6H_5O_7$, trên phổ của chúng không xuất hiện các cực đại hấp thụ, các đường cong đều có xu hướng đi xuống rất mạnh khi $\lambda > 200$ nm và sau đó chuyển thành đường nằm ngang với độ hấp thụ bằng không. Khác với phổ của các phối tử đó, trên phổ tử ngoại các phức chất của chúng với kim loại chuyển tiếp, ở vùng $\lambda >$ 200 nm đều xuất hiện các cực đại hấp thụ với cường độ hấp thụ lớn, lgε từ 3,5 đến 5 (bảng 4.8).

Bảng 4.8 cho thấy ở vùng tử ngoại, giá trị λ_{max} và số lượng vân hấp thụ (1 hoặc 2 vân) phụ thuộc cả vào bản chất của phối tử và cả bản chất của ion trung tâm. Chẳng hạn, các phức chất fomat MnF1, CoF1,CrF1, FeF1 có một vân hấp thụ với λ_{max} = 232 - 270 nm, các phức chất oxalat CrO1, MnO1, FeO1 có 1 vân hấp thụ với λ_{max} = 278 - 280 nm, lgε = 3,7 - 4,3 (hình 5.22). Rõ ràng rằng vân hấp thụ này ứng với chuyển mức kèm chuyển điện tích từ O của nhóm cacboxylat (COO^-) tới kim loại.



Hình 4.22. Phổ hấp thụ tử ngoại của một số phức chất fomat và oxalat.

Các phức chất tactrat và xitrat đều có 1 vân chuyển điện tích ở 236 - 252 nm. Một số phức chất còn có thêm 1 vân phổ hoặc 1 vai phổ ở vùng tử ngoại. Các vân phổ và vai phổ đó đều có lgε > 3,5. Chúng cũng có nguồn gốc từ chuyển mức kèm chuyển điện tích, nhưng từ O của một nhóm cacboxylat không tương đương, hoặc của nhóm OH ancol.

4.5. PHỔ PHỐI TỬ [84, 86, 87]

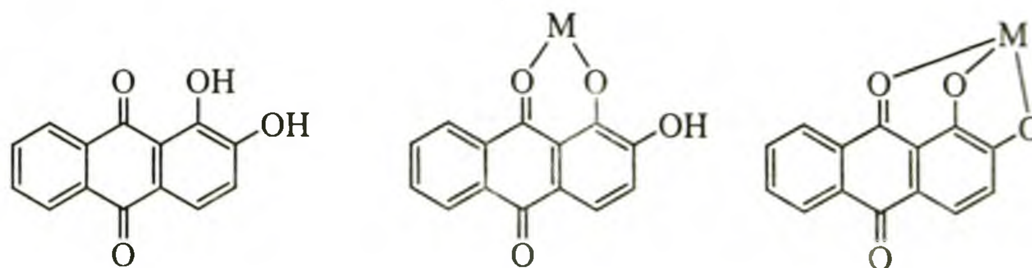
4.5.1. Khái niệm về phổ phối tử

Phổ chuyển d-d và phổ chuyển điện tích đều liên quan đến cả nguyên tử trung tâm và phối tử, nói cách khác các bước chuyển đó chỉ có ở phức chất mà không có ở ion kim loại và phối tử tự do. Đối với các phức chất chứa các phối tử phức tạp cần phải lưu ý rằng chính những phối tử đó cũng có sự hấp thụ riêng của mình. Chẳng hạn các phối tử hữu cơ có thể có những nhóm mang màu khác nhau mà sự hấp thụ của chúng làm xuất hiện những vân phổ ở vùng tử ngoại - khả kiến. Ví dụ phổ electron của các phức chất của platin với quinolin (Q) mà chúng tôi nghiên cứu vừa có nét giống với phổ của quinolin, vừa có nét khác biệt rõ rệt:

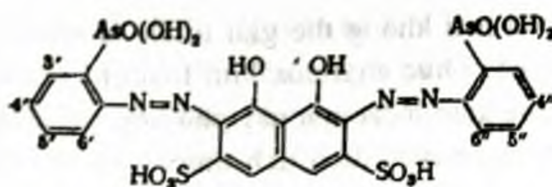
Quinolin (Q)	$K[PtQCl_3]$	$[PtQ_2Cl_2]$
225/4,61; 277/3,70; 313/3,71	231/4,44; 312/3,72	235/3,83; 312/2,76

Những vân phổ có nguồn gốc từ những chuyển mức ở các nhóm mang màu của phối tử trong cầu phối trí được gọi là *phổ phối tử*. Như vậy cần chú ý rằng *phổ phối tử* không phải là phổ của phối tử ở dạng tự do. Nguyên nhân của sự khác nhau là do các electron thuộc nhóm mang màu của phối tử có thể tham gia vào sự tạo liên kết với nguyên tử trung tâm làm cho sự hấp thụ của phối tử thay đổi rất rõ rệt so với khi không phối trí. Người ta thường so sánh phổ của phức chất với phổ của phối tử để có được thông tin về sự tạo phức.

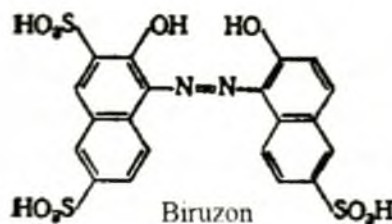
Ảnh hưởng của sự tạo phức đến sự hấp thụ của phối tử thường được sử dụng trong phân tích trắc quang [23, 125]. Chẳng hạn một số hợp chất hữu cơ bị đổi màu khi tạo phức với kim loại, chúng được sử dụng làm các chất chỉ thị kim loại trong chuẩn độ tạo phức. Nhiều thuốc thử hữu cơ khác được ứng dụng trong phương pháp trắc quang, hoặc chiết trắc quang cũng dựa vào sự thay đổi trạng thái electron ở cromopho phối tử khi tạo phức. Thí dụ, sự chuyển dịch hấp thụ của alizarin về phía sóng dài khi tạo phức được dùng để xác định Al, Be, Ca, In:



Cũng dựa trên nguyên tắc đó mà rất nhiều chất màu azo được sử dụng trong phân tích. Thí dụ, asenazo III làm chỉ thị trong chuẩn độ complexon xác định nguyên tố đất hiếm. Đến điểm tương đương, dung dịch chuyển từ màu xanh nước biển (màu của asenazo III phối trí với La^{3+}) sang màu đỏ nho (màu của asenazo III tự do). Tương tự, biruzon dùng làm chỉ thị trong chuẩn độ complexon xác định Ca.



Asenazo III



Biruzon

Các vân phổ phối tử có thể xen lấp với các vân phổ chuyển điện tích hoặc vân phổ chuyển d-d làm cho phổ electron của phức chất trở nên khó phân tích. Để phân tích phổ electron của phức chất trong những trường hợp mà phối tử cũng hấp thụ ở vùng nghiên cứu, trước hết cần phải tìm hiểu sự hấp thụ của chính các phân tử phối tử khi không phối trí (phối tử tự do). Vì vậy dưới đây sẽ tóm lược sự hấp thụ tử ngoại -khả kiến của các loại hợp chất vô cơ và hữu cơ đơn giản.

4.5.2. Hấp thụ tử ngoại - khả kiến của các hợp chất vô cơ đơn giản

Khi phân tích phổ electron của các hợp chất vô cơ cần phải xét đến giản đồ các mức năng lượng MO của phân tử, bởi vì khoảng cách giữa các mức năng lượng MO xảy ra chuyển mức sẽ quyết định vị trí của vân hấp thụ (tức giá trị của λ_{max}). Đồng thời cần áp dụng các qui tắc chọn lọc đã nêu ở mục 4.1.3 để dự đoán số lượng các vân hấp thụ cũng như giải thích cường độ của chúng. Ngoài ra còn cần phải chú ý xem chất nghiên cứu được đo trong điều kiện nào: lỏng, rắn, dung dịch, dung môi... Bởi vì trong các môi trường khác nhau một số chất vô cơ có thể cho các phổ có nguồn gốc hoàn toàn khác nhau, như sẽ thấy ở phần dưới đây.

Để làm ví dụ, chúng ta hãy xét sự hấp thụ bức xạ tử ngoại - khả kiến của một số hợp chất và ion vô cơ đơn giản trình bày trong bảng 4.9.

Nước hấp thụ ở vùng tử ngoại xa (166,7 nm, chuyển mức $n \rightarrow \sigma^*$) do đó nó là một dung môi rất tốt để đo phổ của các chất vô cơ. Sự hấp thụ ở vùng tử ngoại-khả kiến của brom, iot có thể được giải thích là do khoảng cách năng lượng nhỏ giữa obitan π^* bị chiếm và obitan σ^* trong phân tử của chúng. Nói cách khác, vân hấp thụ sóng dài của các halogen là do chuyển mức $\pi^* \rightarrow \sigma^*$.

Ở các phân tử hoặc các ion có liên kết đôi sẽ có chuyển mức $\pi \rightarrow \pi^*$ và $n \rightarrow \pi^*$. Theo qui luật, chuyển mức $\pi \rightarrow \pi^*$ có cường độ lớn, còn $n \rightarrow \pi^*$ có cường độ nhỏ. Chẳng hạn ở ion nitrit (NO_2^-), 2 vân sóng dài là do chuyển mức $n \rightarrow \pi^*$ (vân ở 355 nm là do chuyển mức $^1B_1 \rightarrow {}^1A_1$, vân 287 nm là do chuyển mức $^1A_2 \rightarrow {}^1A_1$), còn vân sóng ngắn ở 210 nm là do chuyển mức $\pi \rightarrow \pi^*$($^1B_2 \rightarrow {}^1A_1$). Chuyển mức $n \rightarrow \pi^*$ singlet và triplet ở SO_2 thể hiện ở 360 và 290 nm.

Đáng chú ý là trong khi các ion ClO_4^-, SO_4^{2-} được đặc trưng bởi vân hấp thụ rất mạnh ở vùng tử ngoại thì ion MnO_4^- và CrO_4^{2-} lại được hấp thụ mạnh ở vùng khả

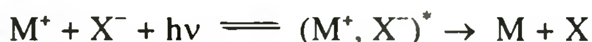
kiến. Vì ở các ion này electron d không còn nên không thể giải thích sự xuất hiện màu là do sự chuyển mức d-d như đối với các phức chất của kim loại chuyển tiếp. Cường độ lớn của các vân phổ trong vùng khả kiến ở các ion này phù hợp với chuyển mức kèm chuyển điện tích (chuyển mức kèm chuyển điện tích thường có $\varepsilon \geq 10^4$). Một cách đơn giản, có thể xem chuyển mức kèm chuyển điện tích ở ion MnO_4^- và CrO_4^{2-} như là sự chuyển electron n của oxi vào obitan của Mn hoặc Cr. Cũng có thể mô tả chuyển mức đó như là sự kích thích electron từ obitan phân tử π mà thực chất là gồm từ các obitan nguyên tử của oxi, lên obitan phân tử π^* mà thực chất là obitan nguyên tử của kim loại.

Bảng 4.9. Hấp thụ đặc trưng của một số hợp chất và ion vô cơ đơn giản

Hợp chất	λ_{max} (nm)	ε_{max}	Môi trường	Ion	λ_{max} (nm)	ε_{max}	Môi trường
H_2O	166,7	1480	khí	OH^-	187	5000	H_2O
SO_2	360; 290	0,05; 340	khí	SH^-	230	8000	H_2O
S_8	275,0	8000	EtOH	$S_2O_3^{2-}$	220	4000	EtOH
F_2	284,5	6	khí	$S_2O_8^{2-}$	254	22	EtOH
Cl_2	330,0	66	khí	Cl^-	181	10000	H_2O
Br_2	420,0	200	khí	Br^-	199,5; 190	11000; 12000	H_2O
I_2	520,0	950	khí	I^-	226; 194	12600; 12600	H_2O
ICl	460	153	CCl_4	NO_2^-	355; 187; 210	23; 9 5380	H_2O
SCl_2	304	1150	CCl_4				
PI_3	360	8800	Et_2O	NO_3^-	302; 194	7; 8800	H_2O
AsI_3	378	1600	ete dầu hỏa	$N_2O_2^{2-}$	248	4000	EtOH

Sự hấp thụ của các ion đơn giản như Br^-, Cl^-, OH^- trong dung dịch (bảng 4.9) là có liên quan đến chuyển mức kèm chuyển điện tích mà ở đó electron chuyển từ ion đến phân tử dung môi. Sự hấp thụ bức xạ tử ngoại của các halogenua kim loại kiềm (ở trạng thái tinh thể hoặc khí) được giải thích là do dưới tác dụng của bức xạ tử ngoại đã xảy ra sự chuyển điện tích và tạo thành nguyên tử halogen và nguyên tử kim loại. Tuy nhiên cần phải thấy rõ rằng sự kích thích electron và sự tạo thành các nguyên tử kim loại và halogen là hai quá trình khác nhau. Bởi vì sự thay đổi nhiệt độ trong một khoảng rộng từ 100 đến 400°C ít ảnh hưởng đến phổ hấp thụ của kali bromua nhưng lại ảnh hưởng đáng kể đến hiệu suất lượng tử của phản ứng tạo ra các

tâm màu. Ở 100°C nguyên tử kim loại không được tạo ra, còn ở 400°C hầu như mỗi lượng tử bị hấp thụ đều tạo ra một nguyên tử kim loại. Ở 0°C hiệu suất lượng tử là 25%. Điều đó chứng tỏ rằng sự tạo thành nguyên tử kim loại là qúa trình thứ hai, qúa trình này phụ thuộc vào dao động nhiệt của mạng lưới tinh thể. Sự dao động nhiệt hoàn toàn hoặc hầu như hoàn toàn không ảnh hưởng tới sự kích thích electron khi hấp thụ lượng tử bức xạ. Vậy thì phản ứng xảy ra đối với các halogenua kim loại kiềm có thể được mô tả như sau:

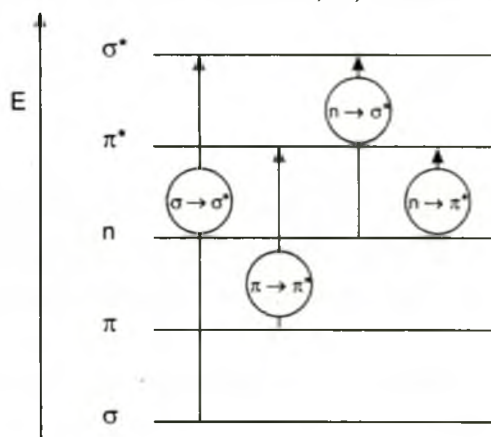


$$M^+ + X^- + h\nu \rightleftharpoons (M^+, X^-)^* \rightarrow M + X$$

Ở đây một hoặc cả hai sản phẩm M và X có thể ở trạng thái kích thích. Cần lưu ý rằng sự hấp thụ bức xạ hν ở phương trình trên có thể xem như sự hấp thụ của cặp ion (M^+, X^-) ở trạng thái cơ bản chứ không phải là của riêng ion nào trong cặp đó. Ngoài ra cần phân biệt với hiện tượng làm nhuốm màu ngọn lửa của các halogenua kim loại. Ví dụ muối natri làm nhuốm vàng ngọn lửa, muối đồng làm nhuốm xanh lá mạ ngọn lửa. Hiện tượng này là do sự phát xạ khi các nguyên tử kim loại ở trạng thái kích thích với năng lượng cao trở về trạng thái với năng lượng thấp hơn.

4.5.3. Hấp thụ tử ngoại - khả kiến của các hợp chất hữu cơ đơn giản

Ở phân tử các hợp chất hữu cơ thường có các obitan liên kết σ, π, obitan không liên kết n (cặp electron chưa chia). Khi hấp thụ bức xạ, một electron có thể chuyển lên các obitan trống phản liên kết σ^* hoặc π^*. Các chuyển mức tương ứng được kí hiệu là $\sigma \rightarrow \sigma^*$, $\pi \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \sigma^*$... (hình 4.23).



Hình 4.23. Năng lượng tương đối của các chuyển mức electron thường gặp ở phân tử hữu cơ.

Hình 4.23 cho thấy: chuyển mức $\sigma \rightarrow \sigma^*$ ứng với ΔE lớn nhất nên thể hiện ở *vùng tử ngoại xa (λ < 200 nm)*; chuyển mức $n \rightarrow \pi^*$ ứng với ΔE nhỏ hơn cả nên thường thể hiện ở vùng *tử ngoại gần (200 - 400 nm)*; các chuyển mức $n \rightarrow \sigma^*$ và $\pi \rightarrow \pi^*$ nếu ở hệ cô lập thì thường thể hiện ở ranh giới giữa vùng tử ngoại xa và tử ngoại gần, nhưng nếu ở các hệ liên hợp thì thường chuyển sang vùng tử ngoại gần hoặc *vùng khả kiến* (400 - 800 nm). Sau đây sẽ tóm lược sự hấp thụ của các nhóm mang màu đơn giản ở các hợp chất hữu cơ.

a. Các nhóm mang màu no

Các nhóm mang màu (cromophore) no như C–H, C–C, $-\ddot{O}-$, $-\ddot{N}<$, –S–, -halogen, chỉ chứa các liên kết σ. Để kích thích liên kết σ cần một năng lượng lớn

(hình 4.23). Vì thế chuyển mức $\sigma \rightarrow \sigma^*$ thường thể hiện ở vùng tử ngoại xa (bảng 4.10). Khi có các dị tố như O, S, N thì xuất hiện thêm chuyển mức $n \rightarrow \sigma^*$. Chuyển mức $n \rightarrow \sigma^*$ thể hiện ở bước sóng dài hơn so với chuyển mức $\sigma \rightarrow \sigma^*$, nhưng cũng thường nằm ở vùng ranh giới giữa tử ngoại xa và tử ngoại gần. Hấp thụ tử ngoại của một số hợp chất no được trình bày ở bảng 4.10.

Bảng 4.10. Hấp thụ tử ngoại của một số hợp chất no, λ_{max}, nm (ε)

Hợp chất	$\sigma \rightarrow \sigma^*$	$n \rightarrow \sigma^*$	Hợp chất	$\sigma \rightarrow \sigma^*$	$n \rightarrow \sigma^*$
CH_4	125 (mạnh)	–	CH_3OH	150 (mạnh)	183 (200)
C_2H_6	135 (mạnh)	–	CH_3NH_2	173 (mạnh)	213 (800)
Octan	165 (mạnh)	–	NH_3	152 (mạnh)	192 (5700)
Xiclopropan	189 (mạnh)	–	H_2O	150 (mạnh)	167 (1500)
CH_3Cl	156 - 161 (m)	173 (200)	$C_2H_5OC_2H_5$		188 (2000)
CH_3I	150 - 210 (m)	258 (380)	CH_3-S-CH_3		228 (620)

b. Các nhóm mang màu không no, không liên hợp

Chuyển mức $\pi - \pi^*$ đòi hỏi một năng lượng nhỏ hơn chuyển mức $\sigma \rightarrow \sigma^*$ (hình 4.23). Vì vậy, chuyển mức $\pi \rightarrow \pi^*$ thể hiện ở vùng ranh giới giữa tử ngoại xa và tử ngoại gần. Đối với các nhóm không no chứa dị tố như C=O, C=S, C=N, –N=N–, –N=O, $-NO_2$ thì ngoài chuyển mức π-π^* có cường độ mạnh ($\varepsilon > 10^3$) còn có chuyển mức $n \rightarrow \pi^*$ với cường độ yếu ($\varepsilon < 10^2$). Chuyển mức $n \rightarrow \pi^*$ thường thể hiện ở vùng tử ngoại gần (bảng 4.11). Ở một số loại hợp chất, chuyển mức $n \rightarrow \pi^*$ có thể đạt tới vùng khả kiến, nhưng vì cường độ yếu nên hợp chất thường chỉ có màu rất nhạt. Hấp thụ của các cromophore không no không liên hợp được liệt kê ở bảng 4.11.

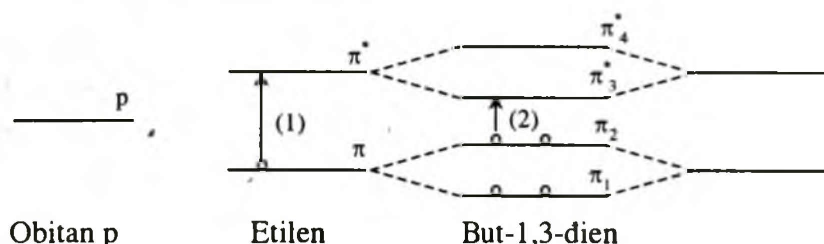
Bảng 4.11. Hấp thụ của các nhóm không no không liên hợp, λ_{max} (nm)/ ε

Nhóm mang màu	Thí dụ	$\pi \rightarrow \pi^*$	Nhóm mang màu	Thí dụ	$n \rightarrow \pi^*$
>C=C<	$CH_2=CH_2$	165/16000	–N=N–	(E)CH_3–N=N–CH_3	343/25
	(E)-$CH_3CH=CHCH_3$	174/24000	–N=O	$(CH_3)_3$–NO	655/20
-C≡C–	HC≡CH	173/6000	>C=S	CH_3–CS–CH_3	460/yếu
	$C_2H_5C≡CH$	172/2500	>C=O	CH_3–CH=O	293/12
>C=O	CH_3–CO–CH_3	187/950	>C=O	CH_3–CO–CH_3	273/14
>C=N	CH_3CH=N–OH	190/8000	>C=N	CH_3CH=N–OH	279/15
$-NO_2$	CH_3-NO_2	210/10000	$-NO_2$	(CH_3-NO_2	278/10

Bảng 4.11 cho thấy, cùng một nhóm mang màu nhưng gắn với các nhóm thế khác nhau sẽ dẫn đến sự hấp thụ khác nhau. Chẳng hạn, các nhóm ankyl thường gây ra sự chuyển dịch đỏ do hiệu ứng siêu liên hợp của chúng. Vì thế, các hợp chất chứa một nối đôi C=C với nhiều nhóm ankyl thường hấp thụ cực đại từ 180 - 190 nm. Thí dụ, hấp thụ cực đại của Δ^1-cholesten ở 180 (lgε 4,02), của Δ^2-cholesten ở 180 (lgε 3,82), của Δ^4-cholesten ở 193 (lgε 4,00). Đồng phân E thường có λ_{max} và ε_{max} lớn hơn đồng phân Z tương ứng.

c. Đien và polien liên hợp

Khi hai nhóm mang màu đơn giản liên hợp với nhau sẽ tạo ra một nhóm mang màu mới hấp thụ ở bước sóng lớn hơn so với mỗi nhóm mang màu riêng biệt. Hãy lấy buta-1,3-đien làm thí dụ. Các mức năng lượng của các obitan π ở buta-1,3-đien và etilen được biểu diễn trên hình 4.24.



Hình 4.24. Chuyển mức electron (HOMO → LUMO) ở etilen và buta-1,3-đien.

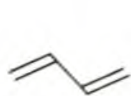
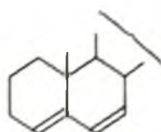
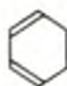
Rõ ràng rằng chuyển mức $\pi \rightarrow \pi^*$ (từ HOMO lên LUMO) ở buta-1,3-đien (chuyển mức 2) ứng với năng lượng nhỏ hơn ở etilen (chuyển mức 1) do đó thể hiện ở bước sóng lớn hơn.

Khi càng có nhiều electron π tham gia liên hợp thì khoảng cách giữa các mức năng lượng càng giảm, vì thế sự hấp thụ càng dịch chuyển về phía sóng dài. Thí dụ: buta-1,3-đien hấp thụ ở 217 nm; hexa-1,3,5-trien hấp thụ ở 258 nm. Ở dãy polien $R(CH=CH)_nR$ khi n tăng thì cả λ_{max} và ε_{max} đều tăng (bảng 4.12).

Bảng 4.12. Vân hấp thụ ở bước sóng lớn nhất của một số polien liên hợp

n	$CH_3(CH=CH)_nCH_3$		$C_6H_5(CH=CH)_nC_6H_5$	
	λ_{max}, nm	ε_{max}	λ_{max}, nm	ε_{max}
2	227	24000	334	48000
3	275	30000	358	75000
4	310	76500	384	86000
5	342	122000	403	94000
6	380	146000	420	113000
7	401	–	435	135000
8	411	–	–	–

Hấp thụ của các đien và polien còn phụ thuộc vào cấu trúc không gian của chúng. Thường thì các cấu dạng *s-trans* có λ_{max} nhỏ hơn nhưng lại có ε_{max} lớn hơn cấu dạng *s-cis*, thí dụ:

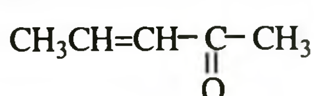

217/21000 235/19000 239/3400 256/8000

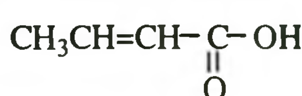
Các nhóm thế đính với C mang nối đôi cũng làm tăng giá trị λ_{max}. Chẳng hạn, mỗi nhóm ankyl thường làm tăng 5 nm, nhóm RO– làm tăng 6 nm, nhóm RS– làm tăng tới 30 nm...

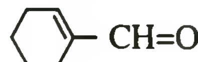
d. Hợp chất cabonyl liên hợp

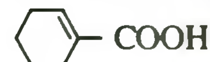
Khi nhóm cacbonyl liên hợp với nối đôi thì sẽ tạo thành nhóm mang màu cacbonyl-α,β-không no: C=C-C=O. Nhóm này hấp thụ ở bước sóng lớn hơn và cường độ mạnh hơn so với mỗi nhóm C=C và C=O đứng riêng rẽ. Chuyển mức n → π^* của hợp chất cacbonyl α,β-không no thể hiện bởi một vân hấp thụ yếu ở khoảng 300 - 350 nm với ε ~ 100. Vân $\pi \rightarrow \pi^*$ thể hiện ở bước sóng ngắn hơn nhưng với cường độ rất lớn $\varepsilon \sim 10^5$. Vì vậy, vân này được khảo sát khá kĩ và được sử dụng nhiều trong nghiên cứu cấu trúc. Khi tăng thêm số nối đôi liên hợp, hoặc thêm các nhóm thế vào các nguyên tử C mang nối đôi, giá trị λ_{max} đều tăng lên (bảng 4.13).

Các axit α,β-không no, và este của chúng (R-CH=CH-COOR') hấp thụ ở bước sóng ngắn hơn nhiều so với các anđehit hoặc xeton α, β-không no tương ứng, chẳng hạn:







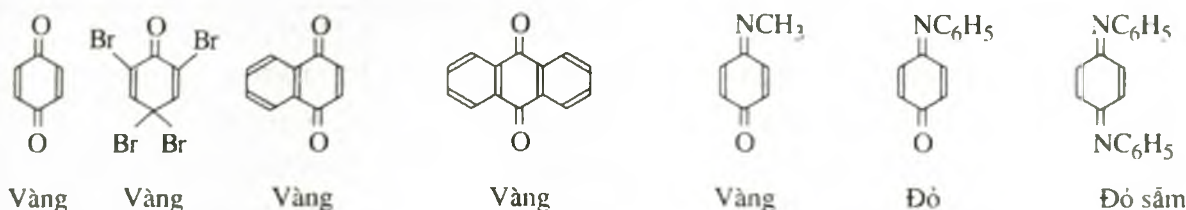


114/9750 208/- 231/13180 217/10230

Bảng 4.13. Vân hấp thụ $\pi \rightarrow \pi^*$ dài nhất ở dãy $C_6H_5(CH=CH)_n-CO-R$ trong metanol

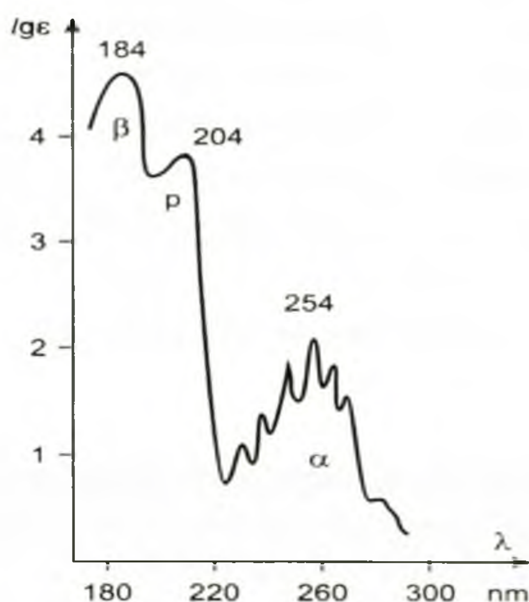
n	R = H		$R = C_6H_5$	
	λ_{max}, nm	ε_{max}	λ_{max}, nm	ε_{max}
0	244	12000	254	20000
1	285	25000	305	25000
2	323	43000	342	39000
3	355	54000	373	46000
4	382	51000	400	60000

Ở các hợp chất loại quinon (*o*-quinon và *p*-quinon) thường có hai vân hấp thụ: vân mạnh ở bước sóng ngắn hơn ứng với chuyển mức $\pi \rightarrow \pi^*$, vân yếu ở bước sóng dài tới vùng khả kiến. Vì vậy, các hợp chất chứa nhóm mang màu quinon đều có màu rõ rệt. Thí dụ:



e. Benzen và dẫn xuất của benzen

Khác hẳn với hexa-1,3,5-trien (hấp thụ cực đại ở 258 nm, ε = 20000), benzen tạo ra nhóm mang màu kiểu nhân thơm với 3 vân hấp thụ. Vân α (còn gọi là vân B): λ_{max} = 254 nm/ε = 204; vân p (còn gọi là vân K): 204 nm/ε = 7400 và vân β ở 184 nm/ε = 60000. Cả ba vân đều do các chuyển mức $\pi \rightarrow \pi^*$ tạo thành. Vân α gồm nhiều đỉnh phổ gần nhau, người ta nói nó có cấu tạo *tinh tế* (hình 4.25).



Hình 4.25. Phổ UV của benzen (trong heptan).

Các nhóm ankyl gây ảnh hưởng ít tới sự hấp thụ của benzen. Nhóm metyl gây hiệu ứng thẫm màu (chuyển dịch đỏ) khoảng 7 nm, các nhóm etyl, *iso*propyl, *tert*-butyl gây chuyển dịch ít hơn. Điều đó cho thấy rõ vai trò của hiệu ứng siêu liên hợp của các liên kết C–H.

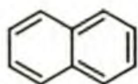
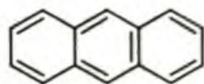
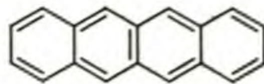
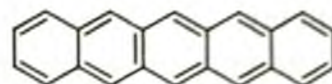
Các nhóm thế có cặp electron chưa chia hoặc có chứa liên kết π khi gắn vào nhân benzen đã mở rộng sự liên hợp, do đó làm thay đổi sự hấp thụ của nhân benzen. Sự liên hợp càng mạnh thì vân hấp thụ K (204 nm) càng chuyển về phía sóng dài và chuyển nhanh hơn so với vân B nên có khi che lấp mất vân B. Phổ UV của các dẫn xuất đơn giản của benzen thường có dạng giống như của benzen (hình 4.24) nhưng giá trị λ_{max} thì dịch chuyển về phía sóng dài hơn. Vân hấp thụ mạnh nhất, vân β, nằm ở vùng tử ngoại xa là vùng khó ghi được, vì vậy ở bảng 4.14 dưới đây chỉ nêu ra các vân hấp thụ ở vùng tử ngoại gần.

Bảng 4.14. Hấp thụ của các dẫn xuất thế một lần của benzen ($R{-}C_6H_5$)

R	λ_{max} / ε (trong metanol hoặc nước)	R	λ_{max} / ε (trong metanol hoặc nước)
–H	204/7400; 254 (204)	–COOH	230/11600; 273/970
–Me	207/7000; 261/225	$-COO^-$	224/8700; 268/560
–Cl	210/7400; 264/190	–NHAc	238/10500
–Br	210/7900; 261/192	–COMe	246/9800; 278/1100
–I	207/7000; 257/700	–CH=O	250/11400
–OH	211/6200; 270/1450	$-C_6H_5$	252/18300
–OMe	217/6400; 269/1480	$-NO_2$	269/7800
$-O^-$	235/9400; 287/2600	$-CH{=}CHC_6H_5$	296/29000 (*trans*)
$-NH_2$	230/8600; 280/1430	–CH=CHCOOH	273/21000 (*trans*)
$-\overset{+}{N}H_3$	203/7500; 254/160	$-CH{=}CH_2$	248/14000; 282/750
$-SO_2NH_2$	218/9700; 265/740	$-OC_6H_5$	255/11000; 272/2000
–CN	224/13000; 271/1000	–C≡CH	236/12500; 278/650

g. Các aren đa vòng ngưng kết

Naphtalen, antraxen, naphtaxen, pentaxen... đều hấp thụ ở bước sóng dài hơn so với benzen. Khi số vòng thơm ngưng kết tăng thì bước sóng hấp thụ cực đại tăng lên khá mạnh: naphtalen và antraxen là những chất không màu, naphtaxen có màu vàng còn pentaxen có màu xanh. Các vân hấp thụ chính của một vài aren ngưng kết kiểu thẳng được nêu ra dưới đây:

220/95000	253/210000	270/100000	580/12600
276/5600	356/8000	480/11200	-
311/250	380/7900	(Màu vàng)	(Màu xanh)

Phổ electron của các aren ngưng kết kiểu không thẳng như phenantren, cryzen biến đổi phức tạp hơn phổ của các aren ngưng kết kiểu thẳng. Nhiều hợp chất với các vòng thơm ngưng kết kiểu không thẳng được cho là có tính chất gây ung thư. Người ta phát hiện những lượng rất nhỏ của chúng bằng quang phổ electron nhờ những vân hấp thụ rất mạnh và cấu trúc tinh tế riêng biệt của chúng.

h. Hợp chất dị vòng thơm

Số lượng các hợp chất dị vòng thơm đã biết là rất lớn và rất đa dạng, do đó phổ electron của chúng cũng rất phong phú không dễ trình bày trong khuôn khổ cuốn sách này. Phổ của các hợp chất dị vòng đơn giản như furan, thiophen, pirol, piriđin, có những nét tương tự với phổ của benzen:

O	S	N H	N	
200/10000	-	210/15000	195/6000	204/7400
250/1	235/4500	350/300	251/1770	254/204

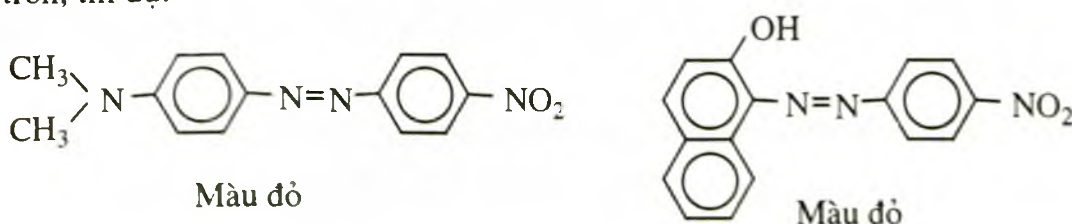
Phổ electron của inđol, quinolin, *iso*quinolin cũng có thể so sánh với phổ của naphtalen.

N H	N	N	
216/34670	225/40700	218/79000	220/95000
(266/5750)	277/5010	266/3900	275/5600
276/5750	295/5050	305/2000	283/3200
287/4790	313/5130	318/3000	311/320
(trong etanol)	(trong etanol)	(trong $CHCl_3$)	(trong etanol)

i. Phẩm màu hữu cơ

Một chất nếu chỉ hấp thụ bức xạ ở vùng tử ngoại thì là chất không màu. Nếu chất hấp thụ ở vùng khả kiến thì nó có màu. Như trên đã thấy, khi trong phân tử có hệ liên hợp càng rộng thì λ_{max} càng chuyển về phía sóng dài (tức về phía vùng khả kiến). Vì thế, để tạo ra các chất màu làm đẹp cho cuộc sống, cần phải tổng hợp ra các hợp chất có hệ liên hợp rộng và có những yếu tố làm tăng cường sự liên hợp đó.

Các chất màu azo là loại phẩm màu tổng hợp được ứng dụng để nhuộm vải sợi sớm nhất. Phân tử loại hợp chất này gồm có nhóm mang màu azo (–N=N–) liên hợp với các nhân thơm, một đầu có chứa nhóm đẩy electron, đầu kia chứa nhóm hút electron, thí dụ:



Màu đỏ

Màu đỏ

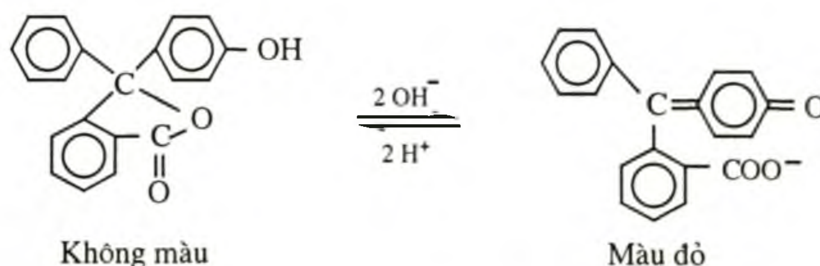
Để tăng cường sự đẩy và hút electron, người ta còn tạo cho phân tử các nhóm mang điện tích âm hoặc dương, thí dụ phẩm màu loại azometin có chứa nhóm mang màu "kiểu cation"



$$R_2N-(CH=CH)_n-CH=NR + RI \rightarrow R_2N-(CH=CH)_n-CH=\overset{+}{N}R_2\overset{-}{I}$$

Khi thay các nhóm R_2N ở hai đầu thành các nhân dị vòng, người ta gọi là phẩm xianin. Phẩm xianin chứa nhân quinolin hoặc benzothiazol được ứng dụng rộng rãi trong kĩ nghệ nhiếp ảnh. Khi đưa những phẩm loại này vào huyền phù của phim, chúng không những làm tăng độ nhạy của phim mà còn hấp thụ ánh sáng với bước sóng xác định để tạo màu vàng và đỏ cho phim (tuỳ thuộc vào số nhóm –CH=CH trong mạch). Khi tăng số nhóm –CH=CH– lên ≥ 5, loại phẩm này sẽ hấp thụ chọn lọc tia hồng ngoại vì thế tạo ra khả năng chụp ảnh trong bóng tối (chụp ảnh hồng ngoại).

Các chỉ thị màu mà chúng ta dùng trong phân tích cũng thường là các phẩm màu hữu cơ. Thí dụ, phenolphtalein, một chỉ thị axit – bazơ quen thuộc, là một axit yếu. Khi pH = 1 ÷ 8 nó ở dạng trung hoà, các nhân benzen bị ngăn cách bởi nguyên tử C_{sp^3}, không liên hợp với nhau làm cho sự hấp thụ xảy ra ở vùng tử ngoại nên không có màu. Trong môi trường kiềm, pH = 8 ÷ 12, do tác dụng của ion hidroxyl, phenolphtalein chuyển thành dạng anion, có nhóm mang màu loại quinon liên hợp với cả 2 nhân benzen, vì thế hấp thụ chuyển về vùng khả kiến và hợp chất có màu đỏ:



Các chỉ thị màu thấm trên giấy để đo pH cũng đều là những chất hữu cơ mà dạng axit và bazơ liên hợp của nó có màu khác nhau, vì thế tuỳ theo pH của môi trường mà nó thể hiện màu này hay màu khác nhờ làm chuyển dịch cân bằng giữa dạng axit của chỉ thị (HInd) và dạng bazơ liên hợp của nó (Ind^-):



$$HInd \rightleftharpoons Ind^- + H^+$$

Ở đây HInd và Ind^- có màu khác nhau rõ rệt. Khi thay đổi pH, cân bằng sẽ chuyển dịch, làm cho tỉ lệ nồng độ $[Ind^-]$ / [HInd] thay đổi, dẫn tới thay đổi màu sắc của dung dịch.

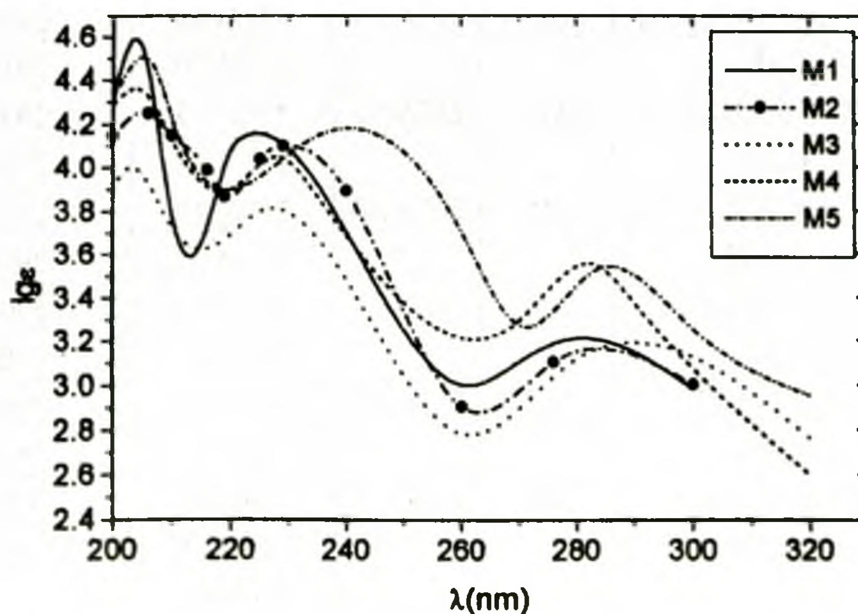
4.5.4. Ghi và phân tích phổ phối tử của phức chất

Như đã thấy ở trên, giá trị ε của các vân phổ của các phân tử hữu cơ cũng có

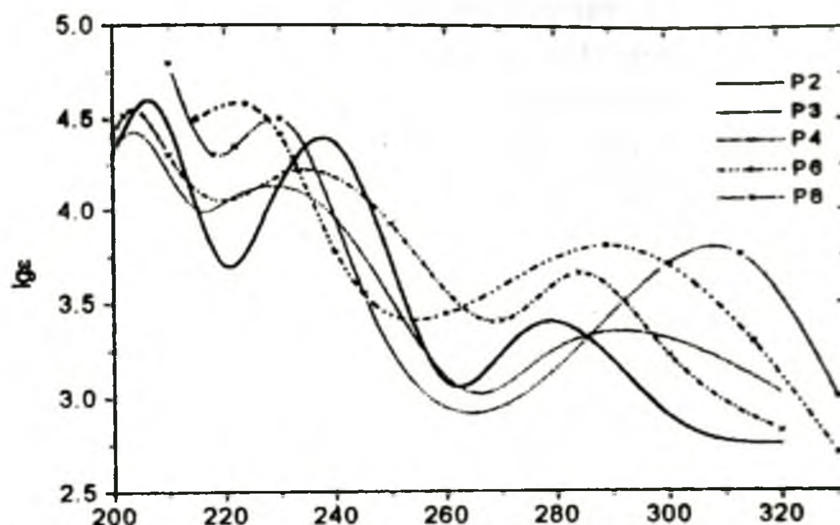
cùng thứ bậc với ε của các vân phổ chuyển điện tích (vào cỡ 10^3 - 10^5). Vì vậy khi ghi phổ của dung dịch phức chất với nồng độ cỡ 10^{-3} - 10^{-5} M sẽ thu được phổ mà trên đó vừa có các vân phổ phối tử vừa có cả các vân phổ chuyển điện tích của phức chất. Khi các vân đó gần nhau, chúng xen phủ vào nhau làm cho phổ trở nên khó phân tích. Trong trường hợp không tìm được phổ của phối tử tự do từ các tài liệu thì cần phải ghi phổ của phối tử tự do tốt nhất là trong cùng dung môi như khi ghi phổ của phức chất. Mặc dù các vân hấp thụ của phối tử tự do sẽ không giống như khi phối trí, nhưng sự so sánh và sự suy luận hợp lí sẽ giúp chỉ ra được vân nào ứng với chuyển mức ở phối tử, vân nào ứng với chuyển mức kèm chuyển điện tích. Dưới đây sẽ dẫn ra các ví dụ về việc quy kết các vân phổ phối tử ở phức chất của kim loại chuyển tiếp.

a. Phổ hấp thụ electron của các phức chất cis-điclorođiaminplatin(II)

Nhằm tìm kiếm các chất kìm hãm sự phát triển của tế bào ung thư, chúng tôi đã tổng hợp một số dãy phức chất *cis*-điamin không thuần (hỗn tạp) có công thức chung [PtAmAm'Cl_2]. Các vân hấp thụ của các phức chất chứa morpholin (Mor) và piperiđin (Pip) loại [Pt(Mor)AmCl_2] và [Pt(Pip)AmCl_2] được liệt kê ở bảng 4.15 và 4.16. Để tiện so sánh và phân tích, dưới mỗi phức chất có ghi thêm vân hấp thụ của amin thơm ở dạng không phối trí, còn chính morpholin và piperiđin thì không hấp thụ đáng kể ở vùng >200 nm. Phổ electron của một vài đại diện được trình bày ở hình 4.26 và 4.27.



Hình 4.26. Phổ hấp thụ tử ngoại của một số phức chất [Pt(Mor)(Am)Cl_2] (bảng 4.15).



Hình 4.27. Phổ hấp phụ tử ngoại của một số phức $[Pt(Pip)(Am)Cl_2]$ (bảng 4.16).

Bảng 4.15. Các vân hấp thu của phức $[Pt(Mor)(Am)Cl_2]$ và của amin tự do Am

Hợp chất	Kí hiệu	λ_{max} (nm)/lgε		
$[Pt(Mor)(C_6H_5NH_2)Cl_2]$	M1	205/4,55	221/4,14	278/3,20
$C_6H_5NH_2$			230/3,93	280/3,15
$[Pt(Mor)(o\text{-}CH_3C_6H_4NH_2)Cl_2]$	M2	206/4,35	229/4,16	276/3,15
$o\text{-}CH_3C_6H_4NH_2$			233/3,9	285/3,3
$[Pt(Mor)(p\text{-}CH_3C_6H_4NH_2)Cl_2]$	M3	202/3,99	225/3,80	278/3,08
$p\text{-}CH_3C_6H_4NH_2$			234/4,70	291/4,06
$[Pt(Mor)(p\text{-}CH_3OC_6H_4NH_2)Cl_2]$	M4	205/4,30	226/4,05	283/3,55
$p\text{-}CH_3OC_6H_4NH_2$			235/4,87	299/4,27
$[Pt(Mor)(p\text{-}C_2H_5\Theta C_6H_4NH_2)Cl_2]$	M5	207/4,46	230/4,10	283/3,52
$p\text{-}C_2H_5OC_6H_4NH_2$			234/4,90	299/4,30
$[Pt(Mor)(\alpha\text{-}C_{10}H_7NH_2)Cl_2]$	M6	< 200	224/4,18	290/3,28
$\alpha\text{-}C_{10}H_7NH_2$			242/4,6	325/3,2
$[Pt(Mor)(C_5H_5N)Cl_2]$	M7	206/3,90	250/3,30	289/3,10
C_5H_5N (pyriđin)			215/-	251/3,24
$[Pt(Mor)(C_9H_7N)Cl_2]$	M8	204/4,75	233/4,65	318/3,94
C_9H_7N (quinolin)			225/4,61 277/370	295/3,70 313/2,71
$[Pt(Mor)(8\text{-}OC_9H_6N)Cl]$	M9	< 200	238/4,09	270/4,20; 327/3,51
$8\text{-}HOC_9H_6N$ (8-hiđroxyquinolin)			270/4,6	305/3,5 420/1.8
$[Pt(Mor)(C_6H_5CH_2CH_2NH_2)Cl_2]$	M10	206/4,20	259/2,20	281/2,10

Các amin trong 2 dãy phức chất *cis*-điamin không thuần (hỗn tạp) của platin(II) ở bảng 4.15 và 4.16 (trừ Mor và Pip) đều là các amin có chứa nhóm mang màu kiểu nhân thơm: đa số có sự mở rộng liên hợp π do sự có mặt của cặp electron tự do trên nhóm amino. Phổ electron của các amin này ở trạng thái tự do thường có 2 vân hấp thụ cực đại. Vân thứ nhất ở khoảng 225 - 230 nm với lgε: 3,09 ÷ 4,93; vân thứ hai ở 280 - 299 nm với lgε: 3,15 ÷ 4,30. Đối với quinolin và 8-hiđroxiquinolin có đến 4 vân phổ trên vùng rộng từ 225 - 325 nm. Theo các tài liệu về phổ thì tất cả các vân trên của amin tự do đều có nguồn gốc từ sự chuyển mức $\pi \rightarrow \pi^*$ trong nhóm mang màu kiểu nhân thơm.

Trên phổ của các phức chất M1÷M10 và P1÷P10 đa số đều có vân hấp thụ ở khoảng 202 - 216 nm với cường độ lớn (lgε: 3,90 ÷ 4,75). Khi so sánh với phổ của phức M0 và P0 (hình 4.7) thì dễ dàng thấy rằng vân phổ đó được gây ra bởi chuyển mức kèm chuyển điện tích từ Cl^- đến Pt^{2+}. (Riêng đối với các phức chứa α-naphtylamin và quinolin, vân đặc trưng cho chuyển mức chuyển điện tích này có lẽ đã chuyển dịch về vùng dưới 200 nm nên đã không thể hiện trên phổ).

Bảng 4.16. Các vân hấp thụ tử ngoại của các phức $[Pt(Pip)(Am)Cl_2]$

Hợp chất	Kí hiệu	λ_{max} (nm)/lgε		
$[Pt(Pip)(C_6H_5NH_2)Cl_2]$	P1	203/4,39	223/4,17	276/3,05
$C_6H_5NH_2$			230/3,93	280/3,15
$[Pt(Pip)(o\text{-}CH_3C_6H_4NH_2)Cl_2]$	P2	207/4,60	228/4,02	276/3,38
$o\text{-}CH_3C_6H_4NH_2$			233/3,9	285/3,3
$[Pt(Pip)(p\text{-}CH_3C_6H_4NH_2)Cl_2]$	P3	203/4,42	228/4,13	278/3,22
$p\text{-}CH_3C_6H_4NH_2$			234/4,70	291/4,06
$[Pt(Pip)(p\text{-}CH_3OC_6H_4NH_2)Cl_2]$	P4	202/4,52	231/4,10	284/3,65
$p\text{-}CH_3OC_6H_4NH_2$			235/4,87	299/4,27
$[Pt(Pip)(p\text{-}C_2H_5OC_6H_4NH_2)Cl_2]$	P5	205/4,36	231/4,13	283/3,46
$p\text{-}C_2H_5OC_6H_4NH_2$			234/4,90	299/4,30
$[Pt(Pip)(\alpha\text{-}C_{10}H_7NH_2)Cl_2]$	P6		224/4,58	289/3,80
$\alpha\text{-}C_{10}H_7NH_2$			242/4,6	325/3,2
$[Pt(Pip)(C_5H_5N)Cl_2]$	P7	207/3,87	252/3,49	290/3,18
C_5H_5N (pyriđin)			215/-	251/3,24
$[Pt(Pip)(C_9H_7N)Cl_2]$	P8		230/4,50	313/3,76
C_9H_7N (quinolin)			225/4,61 277/370	295/3,70 313/2,71
$[Pt(Pip)(C_6H_5CH_2NH_2)Cl_2]$	P9	208/4,13	262/2,3	
$C_6H_5CH_2NH_2$			256/2,3	264/2,2
$[Pt(Pip)(C_6H_5CH_2CH_2NH_2)Cl_2]$	P10	216/3,81	260/2,40	280/2,30

Trừ vân phổ chuyển điện tích ra, khi so sánh các vân phổ của các phức chất với phổ của các Am không phối trí (Am tự do) thì thấy có sự khác biệt chẳng những ở số lượng vân phổ mà còn cả ở bước sóng hấp thụ cực đại cũng như cường độ vân phổ (bảng 4.15, 4.16). Những sự khác biệt đó chứng tỏ phổ phối tử của phức chất khác nhiều so với phổ của các phối tử tự do. Tuy nhiên trừ các phức với pyriđin và quinolin ra, đối với các phức chất chứa amin thơm loại benzen vẫn có sự tương đồng nhất định giữa các vân hấp thụ của phức chất với các vân hấp thụ của phối tử tự do. Dựa vào giá trị λ_{max} và lgε có thể khẳng định rằng các vân hấp thụ với $\lambda_{max} > 220$ nm đều thuộc chuyển mức $\pi \rightarrow \pi^*$ ở nhân thơm của phối tử có chịu ảnh hưởng của sự phối trí.

Sự khác nhau nhiều về phổ electron của pyriđin và quinolin tự do với các phức chất M7, M8 và P7, P8 tương ứng là đáng chú ý. Như đã biết phenantrolin là phối tử nhận π. Chúng tôi cho rằng ở các phức M7, M8, P7 và P8 cũng đã xảy ra chuyển mức kèm chuyển điện tích từ obitan d của Pt(II) tới obitan π^* của pyriđin và quinolin (cách nhau chỉ 1 liên kết đơn). Có lẽ kiểu chuyển mức đã làm nhiễu loạn các mức năng lượng của hệ electron π của pyriđin và quinolin đồng thời cũng gây nên những vân hấp thụ mới. Như vậy, vùng phổ trên 220 nm của M7, M8, P7, P8 không những có nguồn gốc từ phối tử mà còn do chuyển mức kèm chuyển điện tích từ Pt(II) tới pyriđin hoặc quinolin. Trong đó ngay cả những vân phổ của phức chất tương ứng với những vân phổ của phối tử pyriđin hoặc quinolin tự do cũng ít nhiều chịu ảnh hưởng của chuyển mức kèm chuyển điện tích. Đối với các phức khác, ví dụ M1 ÷ M6, P1 ÷ P6, obitan d của Pt(II) và hệ electron π của nhân thơm cách nhau 2 liên kết σ nên không xảy ra kiểu chuyển mức d-π được.

Trường hợp của $[Pt(Mor)(8\text{-}OC_9H_6N)Cl]$ còn phức tạp hơn vì ngoài các chuyển mức như đã nêu ở trên còn có thể xảy ra chuyển mức kèm chuyển điện tích từ O^- (của $8\text{-}OC_9H_6N$) tới Pt(II).

Chương 5
PHƯƠNG PHÁP PHỔ DAO ĐỘNG

5.1. DAO ĐỘNG CỦA PHÂN TỬ VÀ SỰ HẤP THỤ BỨC XẠ HỒNG NGOẠI

5.1.1. Dao động của phân tử hai nguyên tử

Các nguyên tử trong phân tử luôn ở trạng thái dao động không ngừng. Kết quả tính toán theo mô hình cơ học (hình 5.1a) cho thấy: tần số dao động, ν_{dd}, của hai nguyên tử liên kết với nhau phụ thuộc vào lực liên kết giữa chúng và vào khối lượng của chúng theo biểu thức:

$$\nu_{dd} = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{k}{\mu}} \tag{5.1}$$

Ở đây k là *hằng số lực hoá trị* (thường gọi là hằng số lực) đặc trưng cho bản chất mối liên kết giữa hai nguyên tử. Liên kết càng bền vững (năng lượng liên kết càng lớn) thì k càng lớn, chẳng hạn:

$$k_{C\equiv C} > k_{C=C} > k_{C-C}$$

μ là khối lượng rút gọn, bằng tích khối lượng hai nguyên tử liên kết chia cho tổng khối lượng của chúng:

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \tag{5.2}$$

Biểu thức (5.2) cho thấy: khối lượng rút gọn μ càng lớn khi khối lượng các nguyên tử tham gia liên kết càng lớn.

Như vậy, nói một cách gần đúng, tần số dao động tỉ lệ thuận với độ bền của liên kết và tỉ lệ nghịch với khối lượng rút gọn tức cũng tỉ lệ nghịch với khối lượng của các nguyên tử tham gia liên kết.

Ở mỗi trạng thái dao động, khoảng cách r giữa hai nguyên tử thay đổi xung quanh giá trị cân bằng r_o từ một giá trị cực đại r_{max} đến một giá trị cực tiểu r_{min}. Nếu khi hai nguyên tử lại gần nhau ($r < r_o$) hoặc ra xa nhau ($r > r_o$) mà thế năng của hệ đều tăng như nhau thì dao động gọi là *điều hoà*. Đường cong thế năng của *dao động điều hoà* là một parabon có trục đối xứng là đường thẳng đi qua điểm r_o ứng với cực tiểu của thế năng (đường nét đứt trên hình 5.1b).

Theo cơ học lượng tử, đối với dao động điều hoà, năng lượng toàn phần E_{dd} chỉ có thể nhận một dãy giá trị gián đoạn phù hợp với biểu thức (5.3):

$$E_{dd} = h\nu_{dd}\left(v + \frac{1}{2}\right) \quad (5.3)$$

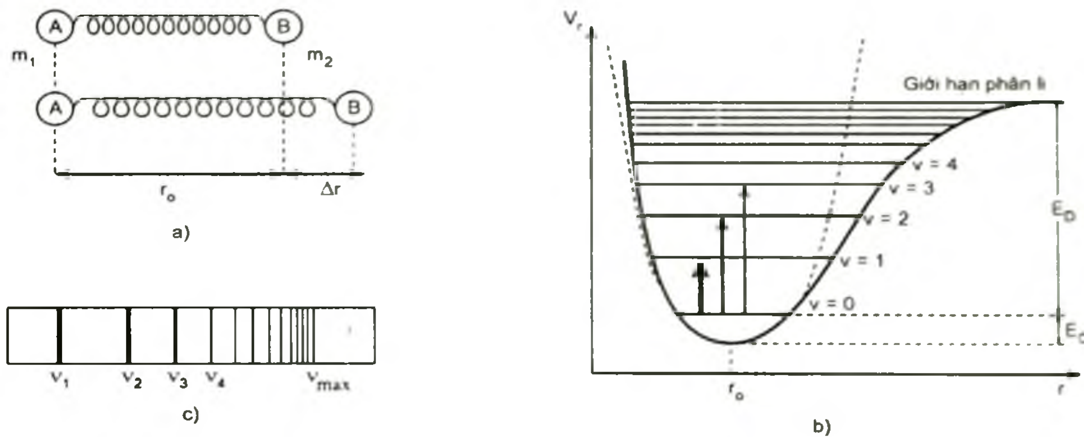
ν_{dd} là tần số riêng của dao động (xem biểu thức 5.1);

v là số lượng tử dao động, v = 0, 1, 2, 3,...; h là hằng số Plank.

Biến thiên năng lượng khi chuyển từ một trạng thái dao động này lên trạng thái dao động khác ngay trên nó phải tuân theo biểu thức (5.4):

$$\Delta E_{dd} = E_{v+1} - E_v = h\nu_{dd} \quad (5.4)$$

Vì $\Delta E = h\nu$, suy ra $\nu = \nu_{dd}$. Như vậy, để chuyển từ trạng thái dao động ứng với v lên trạng thái dao động ứng với v + 1 *phân tử sẽ hấp thụ bức xạ có tần số ν đúng bằng tần số dao động riêng, ν_{dd}, của nó.*



Hình 5.1:

a- Mô hình cơ học phân tử hai nguyên tử (2 quả cầu gắn kết bởi 1 lò xo);

b- Đường cong thế năng và những mức năng lượng dao động không điều hoà (đường nét liền) và đường cong thế năng của dao động điều hoà (đường nét đứt);

c- Cấu tạo dãy cơ bản ở phổ dao động của phân tử hai nguyên tử;

E_D - năng lượng phân li liên kết.

Trong thực tế, dao động của phân tử không phải là dao động điều hoà. Khi hai hạt nhân lại gần nhau, lực tương tác giữa chúng tăng nhanh hơn so với khi chúng rời xa nhau. Do đó, đường biểu diễn thế năng theo khoảng cách r sẽ không đối xứng mà có dạng giống đường cong tính theo phương pháp Hetlơ–Lơndơn đối với phân tử hiđro (đường nét liền trên hình 5.1b). Sự chuyển từ mức dao động thấp nhất (ứng với v = 0) lên mức dao động ứng với v = 1 gọi là chuyển mức cơ bản. Nó có xác suất lớn

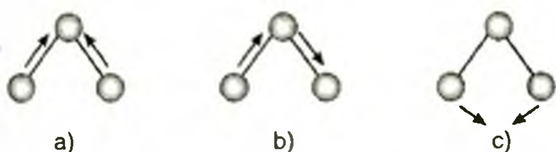
nhất nên có cường độ lớn nhất (ν_1 ở hình 5.1c). Chuyển từ mức v_0 lên v_2, v_3... có tần số lớn hơn (ν_2, ν_3...) nhưng có cường độ nhỏ hơn nhiều. Tất cả hợp thành một dãy cơ bản (hình 5.1c).

Như vậy, nguyên nhân phát sinh các vân phổ hồng ngoại chính là do sự chuyển mức dao động của phân tử dưới tác dụng của bức xạ hồng ngoại. Vì thế, phổ hấp thụ hồng ngoại còn được gọi là *phổ dao động*.

Nghiên cứu lí thuyết cho thấy cường độ hấp thụ hồng ngoại liên quan trực tiếp đến biến thiên momen lưỡng cực theo khoảng cách giữa 2 nguyên tử tham gia dao động $d\mu / dr$. Đối với các phân tử hoàn toàn đối xứng như H_2, O_2, N_2,... dao động của 2 nguyên tử trong phân tử không gây ra sự biến đổi về momen lưỡng cực, tức là $d\mu/dr = 0$. Vì thế cường độ hấp thụ cũng bằng không. Nói một cách khác, dao động của các phân tử trên không thể hiện trên phổ hồng ngoại.

5.1.2. Dao động của phân tử nhiều nguyên tử

Ở các phân tử có từ ba nguyên tử trở lên, ngoài dao động dãn và nén dọc theo trục liên kết như ở phân tử hai nguyên tử còn có một loại dao động làm thay đổi góc giữa các liên kết. Dao động dãn và nén dọc theo trục liên kết được gọi là *dao động hoá trị* và kí hiệu bằng chữ ν. Dao động làm thay đổi góc giữa các liên kết được gọi là *dao động biến dạng* và kí hiệu bằng chữ δ, γ, ρ... Việc làm thay đổi góc giữa các liên kết thường dễ hơn làm thay đổi độ dài liên kết (tức dãn và nén liên kết). Vì thế, năng lượng của dao động biến dạng (và do đó tần số của nó) thường nhỏ hơn năng lượng của dao động hoá trị. Các dao động hoá trị và dao động biến dạng được gọi là dao động cơ bản.

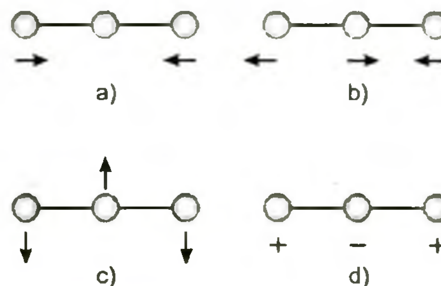


Hình 5.2:

a- Dao động hoá trị đối xứng, ν_{OH}^{dx};

b- Dao động hoá trị không đối xứng, ν_{OH}^{kdx};

c- Dao động biến dạng kiểu hai lưỡi kéo, δ_{HOH}.



Hình 5.3:

a- Dao động hoá trị đối xứng, $\nu_{C=O}^{dx}$;

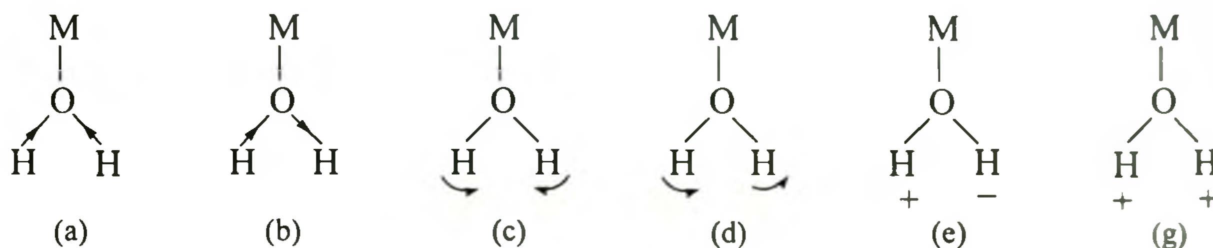
b- Dao động hoá trị không đối xứng, $\nu_{C=O}^{kdx}$;

c, d- Dao động biến dạng δ_{OCO} (suy biến); (+) lên trên, (−) xuống dưới mặt phẳng trang sách.

Trong trường hợp chung, nếu phân tử có N nguyên tử, nó sẽ có 3N–6 dao động cơ bản. Thí dụ, số dao động cơ bản ở phân tử H_2O là 3 × 3 – 6 = 3. Hình 5.2 mô tả ba kiểu dao động đó. Trong trường hợp phân tử thẳng hàng thì số dao động cơ bản sẽ là 3N – 5, chẳng hạn ở O=C=O sẽ có 3 × 3 – 5 = 4 dao động cơ bản, trong đó hai dao động biến dạng có năng lượng như nhau, nên có tần số như nhau và được gọi là dao động suy biến. Hình 5.3 mô tả các dao động cơ bản ở phân tử CO_2.

Ở phổ hồng ngoại của hơi nước có ba vân hấp thụ. Vân ν_{OH}^{dx} thể hiện ở 3652 cm^{-1}, vân ν_{OH}^{kdx} ở 3756 cm^{-1} và vân δ_{HOH} thể hiện ở 1596 cm^{-1}. Trên phổ hồng ngoại của khí cacbonic, người ta chỉ thấy có hai vân hấp thụ: vân $\nu_{C=O}^{kdx}$ ở 2349 cm^{-1} và vân δ_{OCO} (suy biến) ở 667 cm^{-1}. Còn vân $\nu_{C=O}^{dx}$ thì thấy trên phổ Raman ở 1345 cm^{-1}.

Đối với các phân tử phức tạp nhiều nguyên tử, số dao động cơ bản tăng lên rất nhanh. Các dao động trong phân tử lại tương tác với nhau làm biến đổi lẫn nhau nên chúng không còn tương ứng với tần số của những dao động cơ bản nữa. Vì thế, thay cho việc phân tích tỉ mỉ tất cả các dao động cơ bản, người ta đưa vào quan niệm "*dao động nhóm*". Quan niệm này xem dao động của các liên kết riêng rẽ, hoặc của các nhóm chức như độc lập đối với các dao động khác trong toàn phân tử (tức là dao động được coi như định vị). Trên hình 5.4 mô tả các kiểu dao động định vị của phân tử H_2O liên kết phối trí với nguyên tử kim loại mà không xét gì đến tương tác của nó với phần còn lại của phân tử phức chất. Ở hình 5.4, kiểu dao động a và b là dao động hoá trị, các kiểu khác là dao động biến dạng. Các nhóm nguyên tử khác như $-NH_2$, CH_2, CCl_2 ... cũng có các kiểu dao động tương tự như vậy.



Hình 5.4. Các kiểu dao động định vị trong phân tử nước phối trí: a- dao động hoá trị đối xứng (ν_{OH}^{dx}); b- dao động hoá trị không đối xứng (ν_{OH}^{kdx}); c- dao động kiểu hai lưỡi kéo (δ_{HOH}); d- dao động kiểu con lắc (ρ_{HOH}); e- dao động xoắn (τ_{HOH}); g- dao động quạt (ω_{HOH}).

5.1.3. Phổ khuếch tán tổ hợp (phổ Raman)

Cũng giống như phổ hồng ngoại, phổ khuếch tán tổ hợp liên quan tới chuyển động dao động và quay của phân tử. Bởi vì qui tắc chọn lọc trong phổ khuếch tán tổ hợp và trong phổ hồng ngoại là khác nhau, do đó những thông tin nhận được từ phổ

khuếch tán tổ hợp thường bổ sung cho những thông tin từ phương pháp phổ hồng ngoại và cung cấp cho ta nhiều dữ kiện lí thú về cấu trúc. Vì vậy cần thiết phải xem xét những điểm cơ bản về phổ khuếch tán tổ hợp.

Sự khuếch tán thường

Ánh sáng đi qua chất khí, chất lỏng hoặc chất kết tinh thường bị những phân tử các môi trường đó làm khuếch tán một phần theo khắp mọi phương. Ánh sáng khuếch tán có cường độ yếu hơn so với ánh sáng tới nhưng phần lớn có bước sóng không thay đổi. Hiện tượng khuếch tán ánh sáng không có sự thay đổi bước sóng (hay tần số) gọi là sự khuếch tán thường hay khuếch tán Rele (Rayleigh). Kết quả nghiên cứu của Rele (1871) cho thấy rằng cường độ của ánh sáng khuếch tán tỉ lệ thuận với lũy thừa bậc bốn của tần số ánh sáng. Do đó trong ánh sáng khuếch tán, phần bước sóng ngắn của quang phổ có cường độ lớn hơn phần bước sóng dài. Trên cơ sở đó, người ta giải thích màu xanh của nền trời là do kết quả chuyển dịch độ sáng của ánh sáng Mặt Trời về phía bước sóng ngắn khi nó bị khuếch tán bởi bầu khí quyển của Trái Đất. Màu xanh của nước biển cũng có thể được giải thích một cách tương tự.

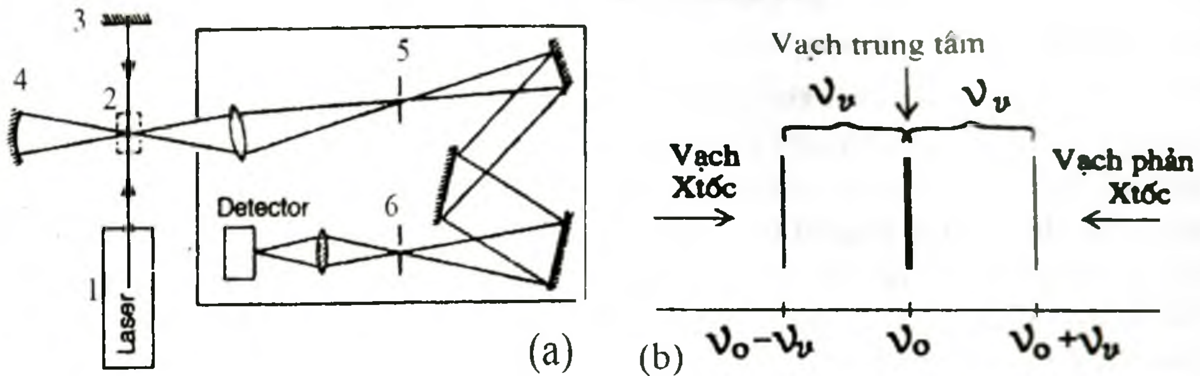
Sự khuếch tán tổ hợp

Trong phương pháp phổ khuếch tán tổ hợp, người ta chiếu vào mẫu một chùm ánh sáng đơn sắc rồi phân tích ánh sáng khuếch tán ở phương vuông góc với tia sáng tới (hình 5.5a). Trước đây nguồn đơn sắc thường được dùng là các đèn thủy ngân với các kính lọc sắc. Ngày nay người ta thường dùng các laser khí. Ví dụ laser heli - neon cho tia đỏ ở 6328Å, laser agon cho các tia ở 4579, 4658, 4765, 4880, 4915, 5145Å (thường dùng vạch Ar^+ ở 4880 và 5145Å), còn laser kripton cho các tia ở 5682 và 6471 Å. Ưu điểm của việc sử dụng tia laser là đảm bảo tập trung cường độ cao cần thiết do đó mà thu được phổ tốt ngay cả với những lượng mẫu rất nhỏ chứa trong các mao quản (hình 5.5a).

Trong ánh sáng khuếch tán, phần lớn nhất không thay đổi tần số, nhưng có một phần nhỏ bị thay đổi tần số. Hiệu ứng đặc biệt này gọi là sự khuếch tán tổ hợp hoặc còn gọi là hiệu ứng Raman (Raman là tên nhà vật lí Ấn Độ, một trong những người phát hiện ra sự khuếch tán tổ hợp).

Nội dung của hiệu ứng khuếch tán tổ hợp là như sau: nếu chiếu vào một chất nào đó một chùm tia sáng đơn sắc có tần số ν_0 và có cường độ đủ mạnh thì trong quang phổ của ánh sáng khuếch tán, bên cạnh vạch khuếch tán thường ứng với tần số ν_0 không đổi (vạch Rele), còn có cả những vạch khác yếu hơn nhiều ứng với tần số ν lớn hơn hoặc bé hơn ν_0 và phân bố đối xứng bên này và bên kia vạch ν_0. Những vạch đó hợp thành phổ của ánh sáng khuếch tán tổ hợp (hay phổ Raman) của chất được chiếu sáng (hình 5.5b). Tần số của các vạch khuếch tán tổ hợp có dạng: $\nu = \nu_0 \pm \nu_v$. Ở đây ν_v biểu thị sự chuyển dịch của tần số. Những vạch có tần số nhỏ hơn ν_0 nghĩa

là $\nu_- = \nu_o - \nu_v$ gọi là vạch Xtốc (Stokes) hoặc vạch âm. Những vạch có tần số lớn hơn ν_o nghĩa là $\nu_+ = \nu_o + \nu_v$ gọi là phản Xtốc (anti Stokes) hoặc vạch dương.



Hình 5.5:

a- Sơ đồ nguyên lí máy phổ Raman: 1- nguồn sáng; 2- mẫu; 3- gương nhân đôi cường độ chùm sáng; 4- gương nhân đôi cường độ ánh sáng khuếch tán vuông góc với tia tới; 5- khe cho ánh sáng khuếch tán tới bộ phận phân giải; 6- khe cho các hợp phần phổ tới detector; b- Sơ đồ sự phân bố các vạch phổ khuếch tán tổ hợp.

Phổ của ánh sáng khuếch tán tổ hợp gồm hai dãy vạch, dãy Xtốc và dãy phản Xtốc, phân bố đối xứng qua vạch Rele trung tâm. Những vạch Xtốc thường có nhiều và dễ quan sát hơn vì cường độ của chúng giảm ít theo số thứ tự của chúng. Trái lại cường độ của những vạch phản Xtốc thường yếu hơn và giảm nhanh khi số thứ tự tăng, do đó người ta thường chỉ quan sát được ít vạch thuộc dãy phản Xtốc.

Những danh từ "Xtốc" và "phản Xtốc" là mượn từ quang phổ huỳnh quang vì có một sự giống nhau bề ngoài giữa hai dạng quang phổ đó. Nhưng cần lưu ý rằng không có một sự tương đồng nào hết giữa bản chất của hai hiện tượng. Hiện tượng huỳnh quang (flourescence) xảy ra khi phân tử hấp thụ bức xạ, chuyển sang một trạng thái kích thích xác định, rồi từ đó trở về một trạng thái năng lượng thấp hơn gây ra sự phát huỳnh quang. Sự phát huỳnh quang chỉ có thể kích thích được bằng những bức xạ mà chính phân tử có thể hấp thụ được. Còn trong hiện tượng khuếch tán thì phân tử không hấp thụ lượng tử ánh sáng, mà chỉ va chạm với lượng tử ánh sáng.

Trong sự khuếch tán thường, lượng tử ánh sáng $h\nu_o$ va chạm với phân tử và bị khuếch tán cũng với tần số ν_o đó. Sự va chạm như vậy gọi là va chạm đàn hồi. Trong sự va chạm đàn hồi, phân tử ở vào trường tác dụng của vectơ điện của ánh sáng, khi đó momen lưỡng cực D bị kích thích và electron bắt buộc phải dao động với tần số của ánh sáng. Momen điện dao động như thế lại phát năng lượng theo mọi hướng, tức là khuếch tán ánh sáng mà không làm thay đổi tần số của nó (khuếch tán thường).

Trong hiện tượng khuếch tán tổ hợp đã xảy ra sự va chạm không đàn hồi như sau: phân tử ở mức dao động cơ bản nhận một phần năng lượng của photon va chạm với nó để chuyển lên mức dao động cao hơn. Còn photon bị mất một phần năng lượng và khuếch tán với tần số $\nu_o - \nu_v$. Trong trường hợp này sẽ tạo ra dãy vạch Xtốc (vạch âm). Nếu phân tử ở vào trạng thái dao động kích thích mà va chạm với photon có năng lượng $h\nu_o$, nó có thể nhường năng lượng $h\nu_v$ cho photon để trở về trạng thái dao động cơ bản. Còn photon sau khi va chạm như thế sẽ nhận thêm được năng lượng và khuếch tán với tần số $\nu_o + \nu_v$. Các vạch với tần số $\nu_o + \nu_v$ được gọi là các vạch phản Xtốc. Theo định luật phân bố Bonzơman, số phân tử ở trạng thái dao động $v = 1$ ít hơn so với ở trạng thái $v = 0$. Vì thế cường độ của các vạch phản Xtốc thấp hơn nhiều so với các vạch Xtốc.

Sự khuếch tán thường cũng như sự khuếch tán tổ hợp đều là những qúa trình có hiệu suất thấp. Cường độ của ánh sáng khuếch tán thường chỉ bằng 10^{-3} ánh sáng tới, còn cường độ của ánh sáng khuếch tán tổ hợp thì chỉ vào cỡ 10^{-6} cường độ ánh sáng tới. Vì thế để nghiên cứu ánh sáng khuếch tán tổ hợp cần có nguồn sáng rất mạnh.

Một số đặc điểm trong phổ khuếch tán tổ hợp

Điểm đặc trưng trong phổ khuếch tán tổ hợp không phải là tần số ν của các vạch khuếch tán mà là sự chuyển dịch của những tần số đó so với tần số ν_o của bức xạ kích thích, nghĩa là giá trị tuyệt đối của hiệu $|\nu - \nu_o| = \nu_r$ (ν_r gọi là tần số Raman). Chính đại lượng ν_r mới đặc trưng cho chất nghiên cứu bởi vì trong đa số trường hợp chúng thường trùng với những tần số dao động riêng (ν_v) của phân tử chất khảo sát và đôi khi cả với tần số quay của phân tử. Điều này là hiển nhiên nếu ta chú ý đến nguồn gốc của sự khuếch tán tổ hợp là do các va chạm không đàn hồi giữa phân tử và photon như đã nêu ở trên. Chính vì vậy trên phổ khuếch tán tổ hợp (thường gọi là phổ Raman) người ta ghi trực tiếp các giá trị ν_r cho các vân phổ.

Cũng giống như trong phương pháp hồng ngoại, tần số Raman thường được biểu thị bằng số sóng và tính theo đơn vị cm^{-1}. Giá trị của tần số Raman chỉ phụ thuộc vào chất khuếch tán mà không phụ thuộc vào giá trị ν_o của bức xạ kích thích. Như thế phổ khuếch tán tổ hợp của một chất sẽ không thay đổi khi được kích thích bằng bất kì một bức xạ ν_o chọn tùy ý. Trong thực tế người ta chọn ν_o ở phần nhìn thấy của quang phổ và sao cho việc nghiên cứu được thuận lợi nhất. Điều này có một ý nghĩa thực tiễn lớn, bởi vì bằng cách đó chỉ cần làm việc ở vùng ánh sáng nhìn thấy mà vẫn thu được những thông tin về sự dao động và quay của phân tử mà lẽ ra chỉ bằng phương pháp phổ hồng ngoại mới có được.

Tuy nhiên, phổ khuếch tán tổ hợp và phổ hồng ngoại có nhiều nét khác biệt. Ví dụ có những tần số xuất hiện ở phổ này mà không xuất hiện ở phổ kia. Sở dĩ như vậy là vì qui tắc chọn lọc trong hai trường hợp khác nhau. Muốn hấp thụ bức xạ hồng

ngoại thì dao động của phân tử phải làm thay đổi một cách chu kì momen lưỡng cực của phân tử nghĩa là $d\mu/dr \neq 0$. Đối với sự khuếch tán tổ hợp thì điều này không bắt buộc, chỉ cần sao cho khi dao động năng suất phân cực hóa α của phân tử thay đổi, tức là $d\alpha/dr \neq 0$. Thành ra những phân tử đối xứng như H_2, O_2, Cl_2... không có momen lưỡng cực, không hoạt động trong phổ hồng ngoại nhưng lại cho những vạch trong phổ khuếch tán tổ hợp.

Hệ quả quan trọng nhất của qui tắc chọn lọc trên là: ở phân tử có tâm đối xứng thì những dao động đối xứng sẽ hoạt động trong phổ khuếch tán tổ hợp mà không hoạt động trong phổ hồng ngoại còn những dao động nào không đối xứng qua tâm thì không hoạt động trong phổ Raman mà hoạt động trong phổ hồng ngoại. Hệ quả này có lợi về hai mặt. Một mặt, hai phương pháp phổ trên sẽ bổ sung cho nhau. Chẳng hạn đối với phân tử CO_2, kiểu dao động hóa trị đối xứng (hình 5.3) không thể hiện trên phổ hồng ngoại, nhưng lại xuất hiện trên phổ Raman ở 1345 cm^{-1}, hoặc dao động hóa trị của liên kết C=C trong các olefin hoàn toàn đối xứng như etilen... cũng chỉ thể hiện trên phổ Raman mà không thấy được trên phổ hồng ngoại. Mặt khác nếu thấy cùng một vân hấp thụ vừa xuất hiện trên phổ Raman vừa xuất hiện trên phổ hồng ngoại thì có thể khẳng định rằng phân tử chất nghiên cứu không có tâm đối xứng.

Những sự phân tích trên đây cho ta thấy là, tuy phương pháp phổ hồng ngoại cung cấp cho các nhà hóa học nhiều thông tin hơn, nhưng phương pháp phổ khuếch tán tổ hợp đã bổ sung cho phương pháp phổ hồng ngoại những gì mà nó không làm được. Đặc biệt là phổ khuếch tán tổ hợp dễ dàng ghi được những vân phổ ở vùng dưới 500 cm^{-1} (ứng với các dao động hoá trị kim loại - phối tử) mà các máy phổ IR thông thường không ghi được. Việc phối hợp những số liệu của hai phương pháp giúp cho việc qui kết các vân phổ được chính xác và giúp ích rất nhiều trong việc lựa chọn công thức đúng trong một số các công thức giả thiết. Hiện nay phương pháp phổ khuếch tán tổ hợp đã có những phát triển mới, đó là việc đưa vào bộ phận phân tích sự phân cực của ánh sáng khuếch tán mà kết quả quan trọng là cho phép xác định vân phổ nào ứng với dao động đối xứng và không đối xứng. Ngoài ra, việc sử dụng nguồn sáng laser còn tạo ra một kĩ thuật mới là phương pháp khuếch tán tổ hợp cộng hưởng rất có ích khi nghiên cứu các phân tử phức tạp.

5.2. GHI VÀ BIỂU DIỄN PHỔ HỒNG NGOẠI

5.2.1. Ghi phổ hồng ngoại

Đường cong biểu diễn sự phụ thuộc của cường độ hấp thụ bức xạ hồng ngoại của một chất vào số sóng hoặc bước sóng chính là phổ hấp thụ hồng ngoại, thường gọi đơn giản là phổ hồng ngoại, viết tắt theo tiếng Anh là phổ IR (Infrared Radiation).

Sơ đồ máy ghi phổ hồng ngoại 2 chùm tia cũng tương tự như sơ đồ máy ghi phổ tử ngoại – khả kiến ở hình 4.4. Nhưng điểm khác biệt cơ bản là dùng nguồn phát bức xạ hồng ngoại và các vật liệu không hấp thụ hồng ngoại ở những chỗ cần cho tia hồng ngoại đi qua. Các vật liệu đó làm từ các tinh thể muối không hấp thụ ở vùng hồng ngoại như NaCl, KBr, AgCl, CaF_2...

Các máy phổ hồng ngoại thế hệ mới được chế tạo theo kiểu biến đổi Furie (Fourier) (Fourier Transformation Infrared Spectrophotometer = FTIR - spectrophotometer).

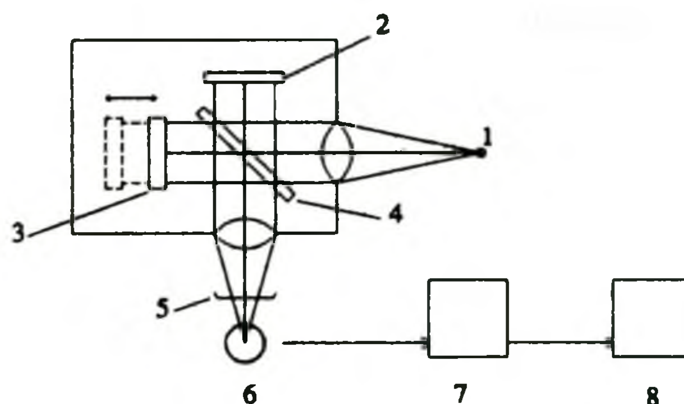
Ở máy đo hồng ngoại biến đổi Furie (hình 5.6) người ta không dùng bộ tạo đơn sắc mà dùng bộ tạo giao thoa (giao thoa kế) gồm từ một gương cố định, gương di động và bộ phân chia chùm sáng. Bức xạ hồng ngoại sau khi ra khỏi giao thoa kế sẽ đi qua mẫu rồi đến detector. Detector ghi nhận sự biến đổi cường độ của bức xạ theo quãng đường d mà gương di động thực hiện được rồi chuyển thành tín hiệu điện. Khi đó ta thu được tín hiệu dưới dạng hàm của điện thế V theo quãng đường, V = f(d). Computer sẽ thực hiện phép biến đổi Fourier để chuyển hàm V = f(d) thành hàm của cường độ bức xạ *I* theo nghịch đảo của quãng đường d (tức d^{-1}).

$$\mathbf{V = f(d)} \xrightarrow[\text{(FT)}]{\text{Biến đổi Fourier}} \mathbf{V = f(d^{-1})}$$

Vì d^{-1} chính là số sóng $\bar{\nu}$, do đó thực chất ta đã thu được hàm sự phụ thuộc của cường độ bức xạ vào số sóng. Bộ phận tự ghi sẽ cho ra phổ có dạng giống như các phổ thu được từ máy phổ thế hệ cũ.

Máy phổ hồng ngoại biến đổi Fourier có ưu điểm hơn hẳn máy phổ hồng ngoại thường. Việc dùng giao thoa kế cho phép làm khe sáng rộng hơn do đó lượng ánh sáng thu được trên giao thoa kế sẽ lớn hơn nhiều so với trên bộ tạo đơn sắc ở máy phổ thế hệ cũ. Nhờ nguyên lí hoạt động mới, máy phổ hồng ngoại biến đổi Fourier làm giảm được nhiễu, làm tăng tín hiệu. Do sử dụng computer nên việc đo phổ được tự động hóa ở mức độ cao, ngoài ra phổ còn có thể được lưu trữ và đối chiếu với phổ của các chất có trong "thư viện" của máy.

Máy phổ hồng ngoại có thể đo được các mẫu ở thể khí, lỏng, rắn nhưng thông thường nhất là mẫu được chuẩn bị ở dạng rắn và dạng lỏng. Chất lỏng được đo ở dạng màng lỏng hoặc pha trong dung môi như $CHCl_3$, CCl_4... Lượng mẫu chỉ cần từ $5 \div 10$ mg là đủ. Có 3 cách đo mẫu ở thể rắn. Đơn giản nhất là nghiền nhỏ một vài mg chất nghiên cứu với một vài giọt parafin lỏng (nujol) sau đó ép vữa thu được giữa 2 tấm NaCl. Nujol có tác dụng làm giảm sự tán xạ ánh sáng do những hạt rắn gây ra. Trên phổ sẽ có những vân hấp thụ mạnh của parafin ở 2850 - 2950 và 1350 - 1450 cm^{-1}. Vì thế để khảo sát sự hấp thụ của các nhóm CH thì thay cho parafin lỏng người ta dùng hexaclo butađien.



Hình 5.6. Sơ đồ nguyên lí máy phổ hồng ngoại biến đổi Fourier: 1- nguồn sáng; 2- gương cố định; 3- gương di động; 4- bộ phận chia chùm sáng; 5- mẫu; 6- detector; 7- computer; 8- ghi phổ.

Một phương pháp thuận lợi khác thường được sử dụng là ép viên với KBr như sau: nghiền nhỏ chất nghiên cứu với một lượng KBr lớn gấp từ 10 - 100 lần rồi nén hỗn hợp trong máy nén thành những viên dẹt. Viên thu được hầu như trong suốt và các chất trộn trong đó được phân tán thật đồng đều. Có một điều bất lợi là KBr có tính hút ẩm, do đó trên phổ thường có vân hấp thụ của nước ẩm ở 3450 cm^{-1}. Dùng KBr cũng cần lưu ý tới khả năng xảy ra phản ứng trao đổi cation hoặc anion trong trường hợp các chất nghiên cứu là muối hoặc các phức chất vô cơ.

Ngoài ra người ta còn đo phổ các chất rắn ở dạng màng mỏng. Thường màng mỏng được chuẩn bị bằng cách làm nóng chảy chất nghiên cứu hoặc làm bay hơi dung môi từ dung dịch chất nghiên cứu (đối với những chất tạo được màng).

Do tương tác giữa các phân tử, nên phổ của cùng một chất đo trong các môi trường khác nhau sẽ có những nét khác nhau. Vì vậy để so sánh các chất hoặc để nghiên cứu ảnh hưởng của các yếu tố cấu trúc phân tử tới sự thay đổi tần số đặc trưng, rút ra những nhận định về cấu trúc, người ta cần phải chú ý tới môi trường ghi phổ.

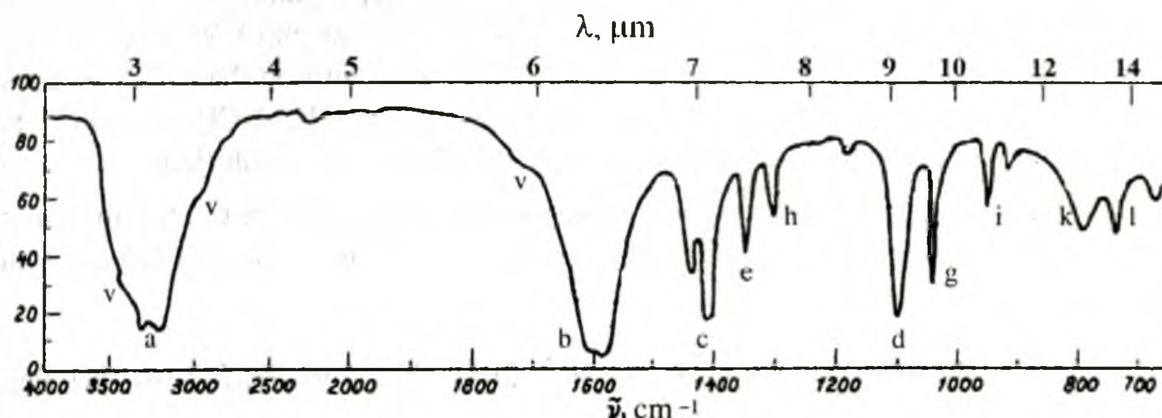
5.2.2. Biểu diễn phổ hồng ngoại

Ở phổ hồng ngoại, trục nằm ngang biểu diễn số sóng (tính ra cm^{-1}) đôi khi dùng bước sóng (tính ra μm, 1 μm = 10^{-6} m), trục thẳng đứng biểu diễn cường độ hấp thụ. Ở hình 5.7, trục nằm ngang phía trên biểu diễn bước sóng λ tính ra μm, trục nằm ngang phía dưới biểu diễn số sóng. Bước sóng và số sóng (tính ra cm^{-1}) liên hệ với nhau bởi biểu thức $\overline{\nu} = 1/\lambda$ (λ tính ra cm). Trục thẳng đứng thì biểu diễn phần trăm truyền qua. Để tránh phải dùng những con số lớn chỉ tần số, trong phương pháp phổ IR người ta dùng số sóng (cm^{-1}) nhưng theo thói quen vẫn gọi là "tần số", chúng tỉ lệ thuận với nhau.

% truyền qua là tỉ số phần trăm của cường độ bức xạ sau khi truyền qua lớp chất hấp thụ (I) so với cường độ bức xạ trước lúc đi qua lớp chất hấp thụ (I_o):

$$\% \text{ truyền qua} = \frac{I}{I_o} \cdot 100 \quad (6.5)$$

Đối với một bức xạ đã cho, chất được gọi là hấp thụ mạnh (cường độ hấp thụ lớn) khi % truyền qua có giá trị nhỏ.



Hình 5.7. Phổ hấp thụ hồng ngoại của $[Ni(H_2NCH_2COO)_2].2H_2O$.

Cũng có loại máy phổ hồng ngoại ghi phổ dưới dạng sự phụ thuộc của độ hấp thụ (A, biểu thức 4.4 mục 4.1.2) vào số sóng. Khi đó, giống như đối với phổ UV–Vis, với một bức xạ đã cho, chất được gọi là hấp thụ mạnh khi độ hấp thụ có giá trị lớn.

Sự hấp thụ hồng ngoại của một chất thường tập trung vào những vùng hẹp tạo ra các vân hấp thụ, thí dụ: trên hình 5.7 có rất nhiều vân hấp thụ như vân a, b, c, d, e, g, h...

Cũng giống như đối với vân phổ UV–Vis, vân phổ hồng ngoại có ba đặc trưng liên quan tới cấu trúc phân tử cần được mô tả là:

Vị trí của vân phổ được chỉ bởi bước sóng hoặc số sóng của đỉnh phổ (mũi cực đại của vân phổ). Ngày nay, người ta thường dùng số sóng (tính ra cm^{-1}), vì số sóng và tần số tỉ lệ thuận với nhau, nên theo thói quen người ta vẫn gọi chung là tần số. Thí dụ: ở hình 5.7 vân *a* có 2 đỉnh phổ ở ~3300 và 3200 cm^{-1}, vân *b* có đỉnh phổ ở ~1590 cm^{-1}, vân *c* có đỉnh phổ ở ~1410 cm^{-1}.

Cường độ của vân phổ: ở vùng hồng ngoại, định luật hấp thụ (biểu thức 4.4) không được tuân thủ nghiêm ngặt như ở vùng tử ngoại – khả kiến, giá trị độ hấp thụ thường khó lặp lại với các máy phổ khác nhau. Vì vậy, rất ít khi người ta tính được chuẩn giá trị ε (hệ số hấp thụ mol) để đặc trưng cho cường độ vân phổ. Cường độ vân phổ hồng ngoại thường được đánh giá theo diện tích của vân phổ: vân phổ càng rộng và càng cao thì có cường độ càng lớn. Đối với những vân phổ có chiều rộng gần như nhau thì vân nào cao hơn vân đó mạnh hơn. Với mục đích phân tích cấu trúc người ta chỉ đánh giá cường độ vân phổ một cách tương đối theo ba mức độ: mạnh (m), trung

bình (tb) và yếu (y), vì thế những vân phổ có độ truyền qua (% truyền qua) nhỏ (độ hấp thụ lớn) là những vân mạnh và ngược lại. Thí dụ, ở hình 5.7, các vân *a*, *b*, *c*, *d* là những vân mạnh, các vân *e*, *g* là trung bình, các vân *h*, *i*, *l* là vân yếu, vân *k* tuy không cao nhưng lại rộng nên không thể xem là vân yếu.

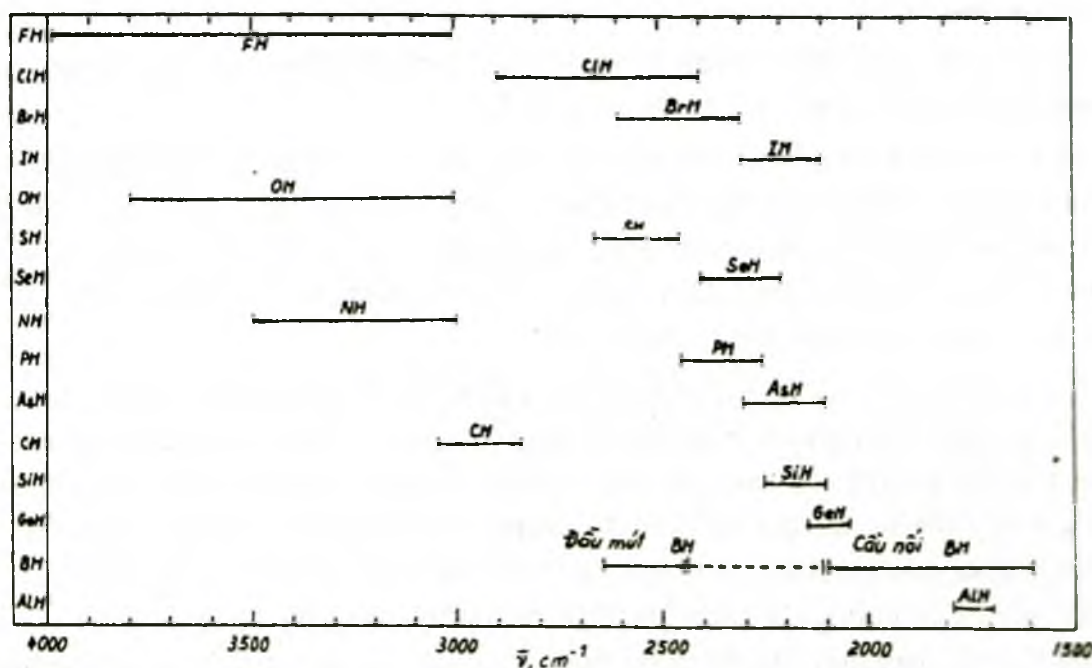
Hình dáng vân phổ: Như đã thấy trên hình 5.7, các vân phổ có hình dạng rất khác nhau mà nếu chỉ dùng đỉnh phổ thì không nói hết được. Để mô tả vân phổ hồng ngoại, người ta cần chỉ rõ đó là vân phổ rộng (tù) hay hẹp (mảnh), chỉ có một đỉnh hay có nhiều đỉnh phổ, hoặc *vai phổ* (giống như đối với vân phổ UV–Vis). Thí dụ: vân *a* là vân rộng, có 2 đỉnh phổ (là do 2 vân phổ cạnh nhau hợp thành) và có 2 vai phổ ở 3450 và 2850 cm^{-1} (là do dao động hoá trị của nhóm OH và CH gây nên); vân *b* là vân rộng và có một vai phổ; các vân *e*, *g*, *h*, *i* là những vân mảnh (hẹp).

Ba đặc trưng của vân hấp thụ hồng ngoại thường được ghi vắn tắt, thí dụ, vân *a*: 3300 và 3200 cm^{-1}, m, rộng, có 2 vai phổ ở 3450 và 2850 cm^{-1}; vân *b*: 1590 cm^{-1}, m, rộng, vai phổ ở ~1700 cm^{-1}.

5.3. HẤP THỤ HỒNG NGOẠI CỦA CÁC HỢP CHẤT VÔ CƠ VÀ PHỨC CHẤT [91, 96]

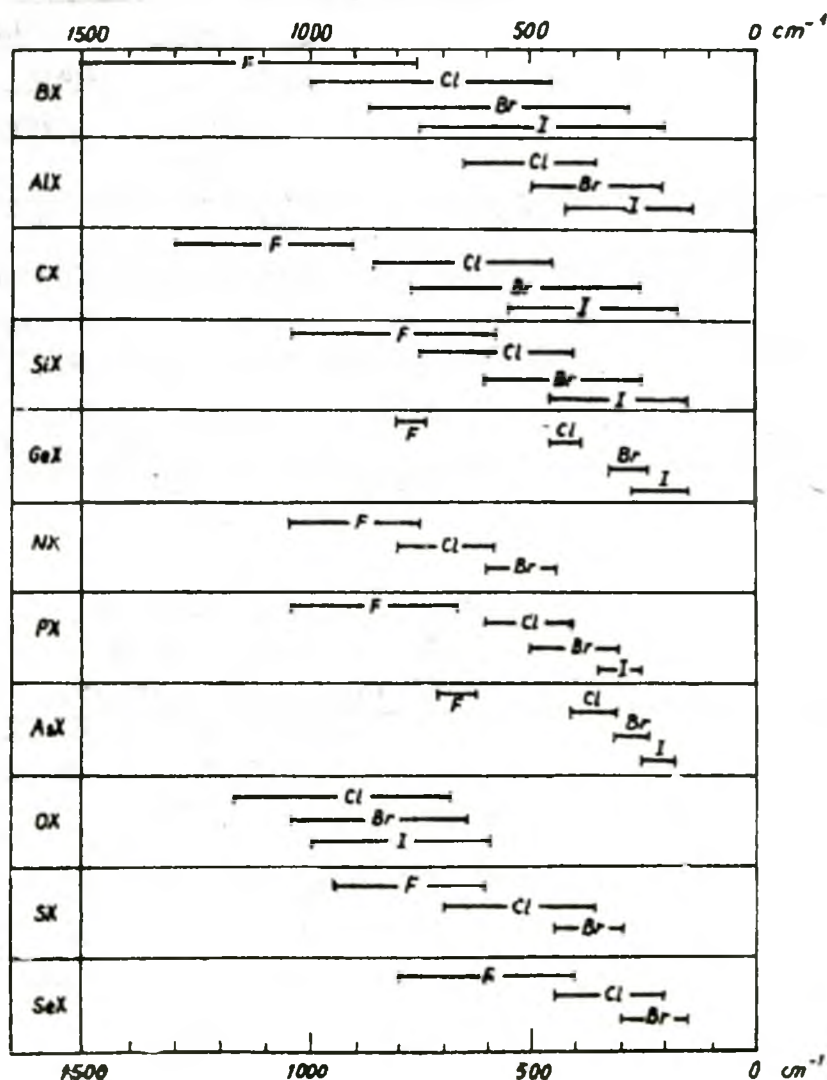
5.3.1. Biểu đồ tương quan

Tần số dao động nhóm của các hợp chất vô cơ và phức chất đơn giản được dẫn ra ở các hình 5.8 - 5.12. Dao động của nhóm M–X (M là kim loại, X là các phi kim khác như O, N, S, halogen...) thường thể hiện ở vùng tần số thấp (dưới 600 cm^{-1}, có khi tới 100 cm^{-1}). Vì thế khi nghiên cứu các hợp chất vô cơ, nếu máy phổ IR không đo được vùng tần số thấp đó thì nên bổ sung bởi phổ Raman.



Hình 5.8. Tần số dao động hoá trị của các nhóm chứa hiđro.

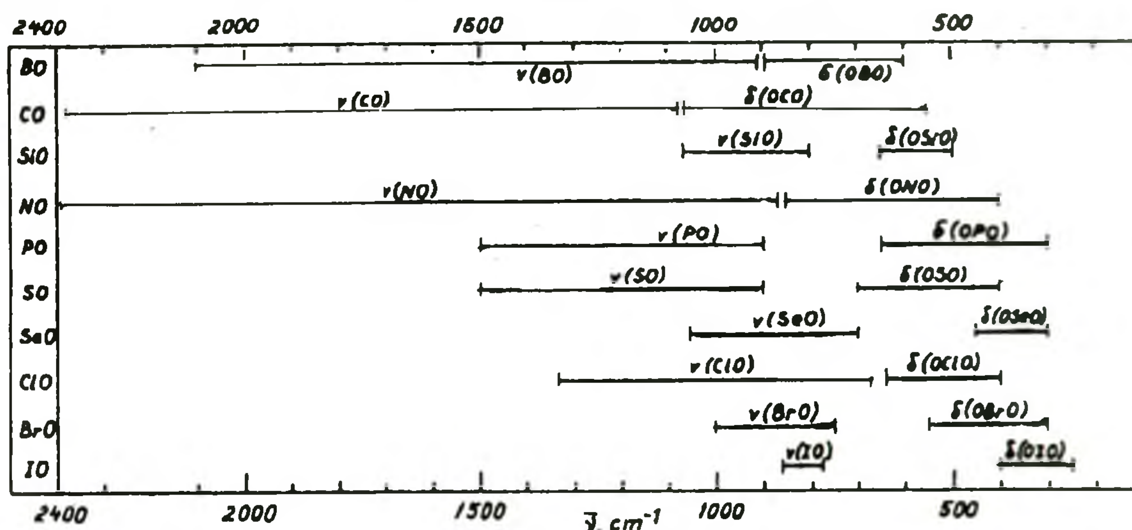
Ở các hình 5.8 - 5.12 cũng như trong phương pháp phổ hồng ngoại, người ta thường sử dụng 2 hệ thống kí hiệu. Ở hệ thống thứ nhất, để liệt kê các giá trị tần số của các vân hấp thụ người ta dùng kí hiệu ν_1, ν_2, ν_3... Dao động đối xứng có tần số cao nhất được ghi là ν_1, dao động đối xứng có tần số tiếp theo được kí hiệu là ν_2... Khi hết các dao động đối xứng thì chuyển sang các dao động không đối xứng và cũng đánh số theo thứ tự giảm dần tần số. Ví dụ đối với phân tử CO_2 (hình 5.3 mục 5.1.2) dao động hóa trị đối xứng thể hiện ở 1345 cm^{-1} (trên phổ Raman) được kí hiệu là ν_1, dao động biến dạng (đối xứng và suy biến) được kí hiệu là ν_2 (ν_2 = 667 cm^{-1}), còn dao động hóa trị không đối xứng được ghi là ν_3 (ν_3 = 2349 cm^{-1}).



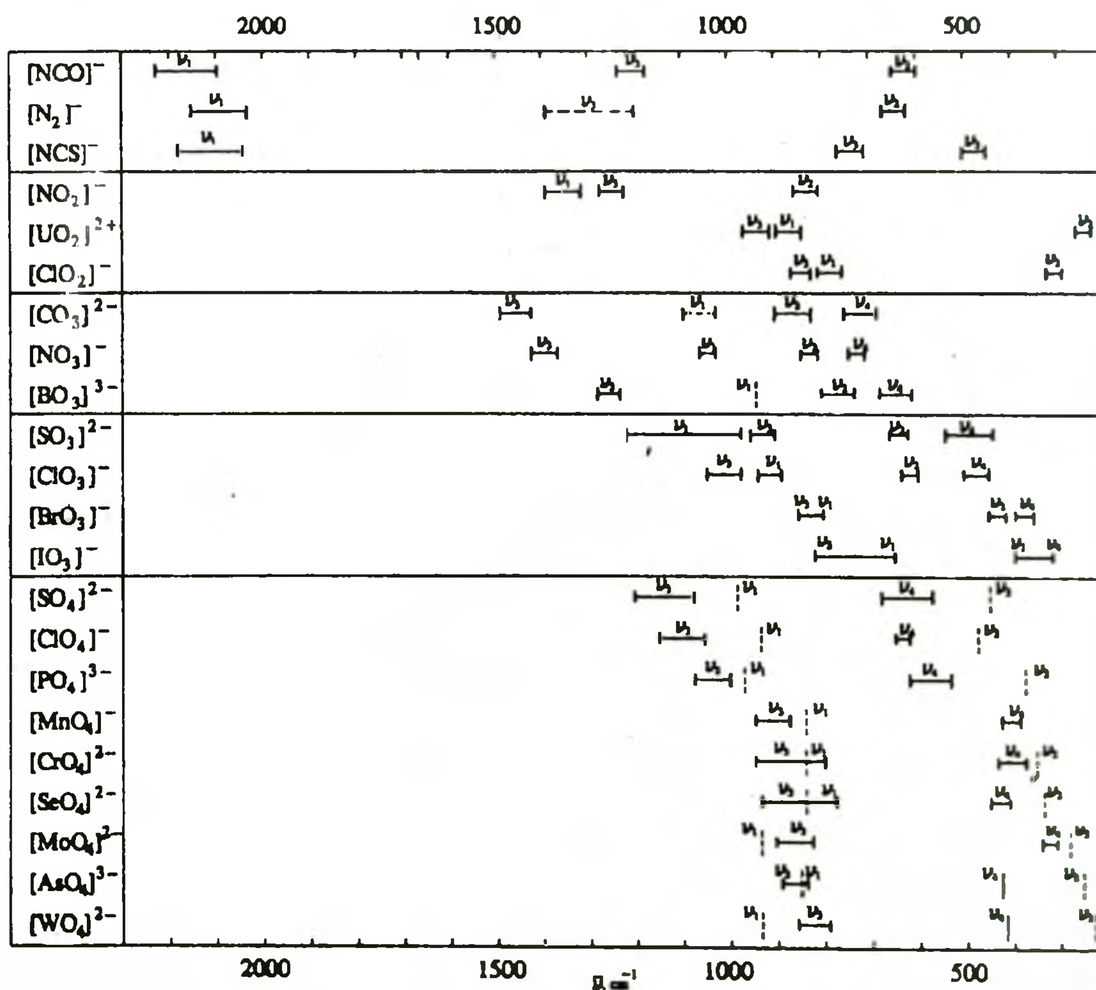
Hình 5.9. Tần số dao động hóa trị của các nhóm chứa halogen.

Hệ thống kí hiệu thứ hai chỉ rõ vân hấp thụ là do dao động cơ bản nào gây nên. Ở hệ thống này, dao động hóa trị đối xứng được kí hiệu là ν_s, dao động hóa trị không đối xứng được kí hiệu là ν_{as}, dao động biến dạng là δ, dao động biến dạng đối xứng là δ_s, biến dạng suy biến là δ_d. Dao động biến dạng ngoài mặt phẳng được kí hiệu là γ

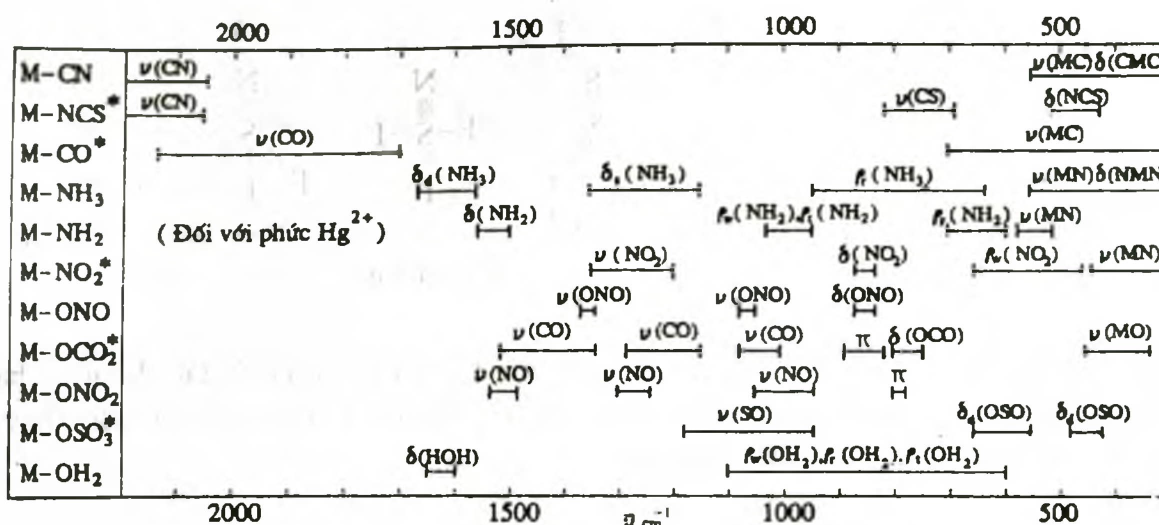
hoặc π. Dao động con lắc được kí hiệu là ρ_r (hoặc ρ), dao động quạt - ρ_ω (hoặc đơn giản là ω), dao động xoắn kí hiệu là ρ_τ (hoặc đơn giản là τ).



Hình 5.10. Tần số dao động hóa trị và biến dạng của các nhóm chứa oxi.



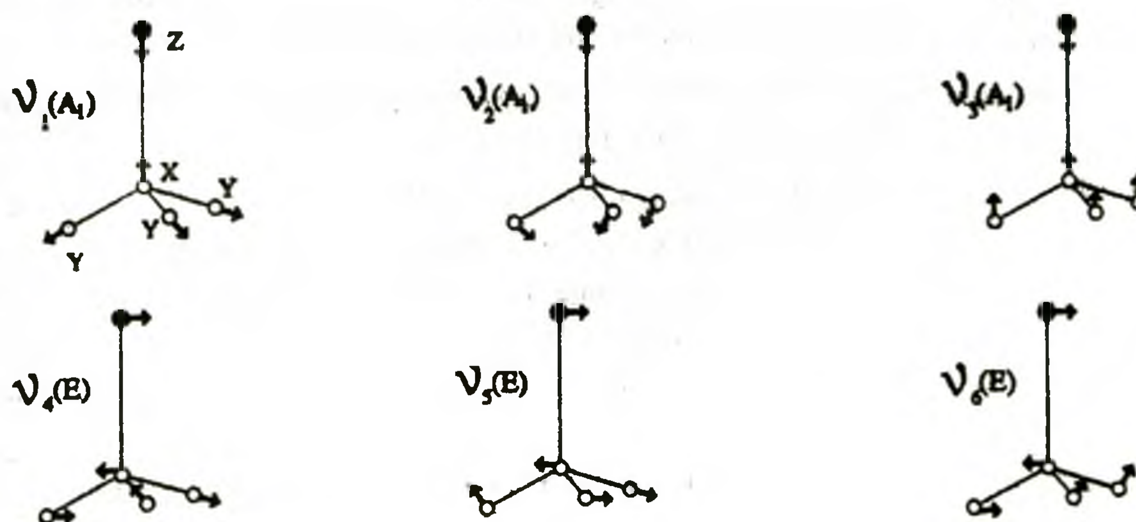
Hình 5.11. Tần số dao động hóa trị và biến dạng của các ion vô cơ.



Hình 5.12. Tần số đặc trưng của một số phức chất với phối tử đơn giản. (Đối với phức chất có dấu *, chỉ ra khoảng tần số của phức chất chứa phối tử dung lượng phối tử hai hoặc cầu nối).

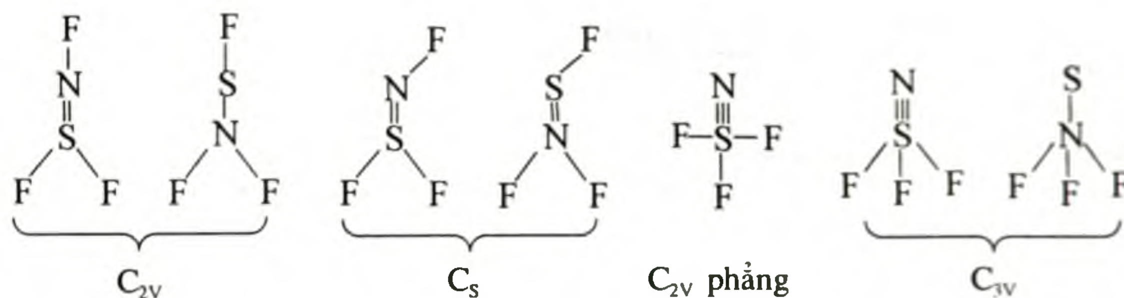
5.3.2. Phổ dao động và cấu trúc hợp chất vô cơ

Đối với các phân tử không qúa phức tạp, dựa vào lí thuyết về sự đối xứng và các bảng đặc biểu người ta có thể xác định được các dao động cơ bản của phân tử. Chẳng hạn phân tử ZXY_3 nếu thuộc nhóm điểm C_{3v} sẽ có 6 dao động cơ bản như chỉ ra ở hình 5.13.



Hình 5.13. Các dao động cơ bản ở phân tử ZXY_3 nhóm điểm C_{3v}.

Một hợp chất với công thức thực nghiệm NSF_3 có thể có một số cấu trúc khác nhau ứng với những nhóm điểm khác nhau:



Kết quả tính toán cho thấy ở các cấu trúc C_{2v} và C_S sẽ có 9 dao động cơ bản hoạt động trên phổ hồng ngoại, còn ở cấu trúc C_{3v} chỉ có 6. Thực nghiệm cho thấy ở phổ IR của NSF_3 có các vân hấp thụ sau:

Kí hiệu:	ν_1	ν_2	ν_3	ν_4	ν_5	ν_6
Tần số (cm^{-1}):	1515	775	521	811	429	342

Điều đó chứng tỏ phân tử thuộc nhóm C_{3v}. Việc lựa chọn giữa 2 cấu trúc NSF_3 và SNF_3 dựa vào những phân tích sau đây. Tần số dao động hóa trị $\nu_{F\text{-}N}$ trong NF_3 là 1031 cm^{-1} do đó vân ν = 1515 cm^{-1} nên qui cho dao động của nhóm SN. Theo công thức 5.2, một cách gần đúng, chấp nhận giá trị hằng số lực $k_{C\equiv C}$ thay cho giá trị $k_{N\equiv S}$, ta thấy tần số 1515 cm^{-1} phù hợp với nhóm N≡S hơn là N–S. Phổ vi sóng cho thấy hợp chất có momen quán tính nhỏ, tức là nguyên tử S phải nằm ở gần tâm của khối điểm. Như vậy các kết quả thực nghiệm cho thấy hợp chất có cấu trúc $N\equiv SF_3$.

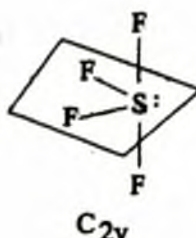
Tương tự như cách làm trên đây, người ta đã xác định được rằng phân tử ClO_3F có đối xứng C_{3v} tức là có cấu trúc $FClO_3$ chứ không phải $FOClO_2$.

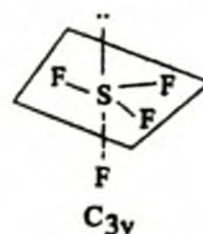
Ở phổ hồng ngoại và phổ Raman của N_2O_4 không có một vân hấp thụ chung nào, điều đó chứng tỏ nó phải có 1 tâm đối xứng (xem mục 5.2.3).

Việc phân tích phổ IR và phổ Raman của $B_2(OCH_3)_4$ cho thấy cả 2 nguyên tử bo và 4 nguyên tử oxi đều nằm trên cùng 1 mặt phẳng. Các vân hấp thụ B–B và B–O trên phổ IR và phổ Raman đều không trùng nhau (chứng tỏ 6 nguyên tử này có tâm đối xứng). Các vân dao động của nhóm CH_3 và –O–C đều tương tự với tần số của chúng ở hợp chất $B(OCH_3)_3$. Số vân hấp thụ cơ bản quan sát thấy phù hợp với cấu trúc C_{2h} hơn là cấu trúc D_{2d}.

Việc dựa vào phổ dao động để xác định cấu trúc các hợp chất gặp phải một hạn chế là số các vân phổ phát hiện được trên phổ thực thường ít hơn so với tính toán dựa vào sự đối xứng. Nguyên nhân là do nhiều vân phổ có cường độ qúa nhỏ nên không thể thấy được. Ví dụ như đối với phân tử SF_4 có thể có 3 cấu trúc với số các dao động hoạt động trong phổ IR và phổ Raman tính được như sau:







	T_d	C_{2v}	C_{3v}
Số dao động hoạt động trong phổ IR:	4	9	6
Số dao động hoạt động trong phổ Raman:	4	9	6

Ở phổ thực của SF_4 có 5 vân hấp thụ hồng ngoại và 5 vân khuếch tán tổ hợp. Điều đó đã ngoại trừ được cấu trúc T_d, nhưng việc chứng tỏ rằng hợp chất có cấu trúc C_{2v} thì ngoài việc phân tích tỉ mỉ phổ dao động, còn cần sự phối hợp với các phương pháp vật lí khác, ví dụ phương pháp cộng hưởng từ hạt nhân chẳng hạn.

Phổ hồng ngoại là một phương pháp hữu hiệu để phát hiện nước trong các muối vô cơ. Các phân tử nước đó có thể là nước kết tinh hoặc nước phối trí. Giữa hai loại đó không có một giới hạn nghiêm ngặt. Nước kết tinh là loại nước liên kết trong mạng lưới tinh thể bởi liên kết hiđro yếu với anion hoặc bởi liên kết phối trí yếu với ion kim loại, hoặc bởi cả hai. Còn nước phối trí thì ở hẳn trong cầu phối trí thứ nhất của kim loại nên liên kết mạnh hơn với ion kim loại.

Nói chung nước kết tinh hấp thụ ở vùng 3550 - 3200 cm^{-1} (dao động hóa trị đối xứng và không đối xứng của liên kết OH) và ở vùng 1630 - 1600 cm^{-1} (dao động biến dạng của HOH). Nếu đo phổ với độ phân giải cao thì có thể thấy được cấu tạo tinh vi của những vân hấp thụ đó. Ví dụ ở phổ của $CaSO_4.2H_2O$ người ta thấy có 8 đỉnh hấp thụ ở vùng 3500 - 3400 cm^{-1}. Nước kết tinh cũng hấp thụ cả ở vùng tần số thấp (600 - 300 cm^{-1}). Đó là dao động xoắn của phân tử nước gây nên.

Để nghiên cứu phổ hồng ngoại của nước phối trí, cũng giống như đối với các phối tử NH_3, NO_2... người ta dùng mô hình đơn giản 1 : 1, nghĩa là 1 ion kim loại : 1 phối tử. Như vậy, đối với $M-OH_2$ ngoài 3 dao động cơ bản của phân tử nước tự do sẽ còn xuất hiện những dao động cơ bản khác: đó là dao động quạt, dao động xoắn, dao động con lắc (hình 5.4), dao động hóa trị của liên kết M–O. Theo tính toán thì dao động quạt, dao động con lắc và dao động hóa trị M–O thể hiện tương ứng ở 900, 770, 670 cm^{-1}. Tuy nhiên những tần số đó rất nhạy cảm với độ bền của liên kết phối trí và liên kết hiđro trong tinh thể, vì vậy việc qui kết phải hết sức thận trọng.

5.4. HẤP THỤ HỒNG NGOẠI CỦA CÁC HỢP CHẤT HỮU CƠ [92, 93, 94]

Ngày nay phức chất chứa các phối tử hữu cơ và các phức cơ kim được nghiên cứu rất rộng rãi. Để phân tích phổ hồng ngoại của chúng nhất thiết phải nắm vững

hấp thụ hồng ngoại của các loại hợp chất hữu cơ thông thường như trình bày ở phần dưới đây.

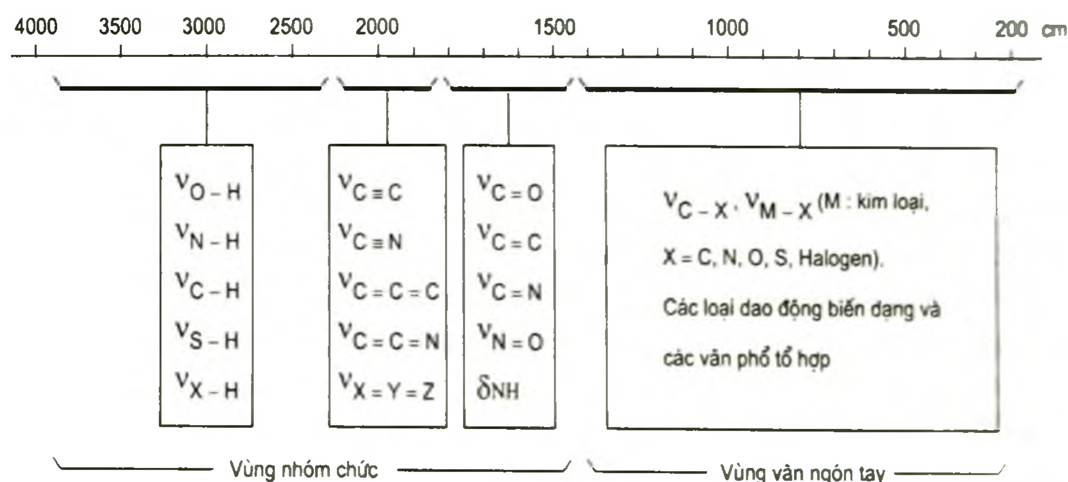
5.4.1. Tần số đặc trưng nhóm

Theo quan niệm dao động nhóm, những nhóm nguyên tử giống nhau trong các phân tử có cấu tạo khác nhau sẽ có những dao động định vị thể hiện ở những khoảng tần số giống nhau. Những tần số ứng với các dao động nhóm rất có ích trong việc nhận ra các nhóm nguyên tử trong phân tử, vì vậy được gọi là *tần số đặc trưng nhóm*. Bảng 5.1 dẫn ra tần số đặc trưng nhóm của một số nhóm nguyên tử, ở đó cường độ vân phổ được viết tắt như sau: m (mạnh), tb (trung bình), y (yếu), bđ (biến đổi). Ở các bảng tiếp sau sẽ nói chi tiết hơn về hấp thụ của các nhóm nguyên tử ở các loại hợp chất khác nhau.

Bảng 5.1. Tần số dao động hoá trị của các nhóm nguyên tử thường gặp, cm^{-1}

Nhóm	$\bar{\nu}$	Nhóm	$\bar{\nu}$	Nhóm	$\bar{\nu}$	Nhóm	$\bar{\nu}$
O–H	3650 - 200, bđ	C≡C	~2200, y	C=O	1850–1650, m	C–C	< 1400, bđ (biến đổi)
N–H	3500 - 2900, tb	C≡N	~2200, y	C=C	~ 1650, tb– y	C–N	
C–H	3300 - 2700, bđ	C=C=C	~ 1950	C=N	~ 1650, bđ	C–O	
S–H	~ 2550, tb–y	N=C=O	~ 2250	N=N	~ 1550, bđ	C–M	800 – 300
P–H	~ 2400, tb	X=Y=Z	~ 2100	N=O	1450–650, bđ	M–Hal	600 – 200
Hal–H	2100 - 4000, bđ			C=S	1450–1550, bđ		

Ở bảng 5.1 mới ghi chỉ tần số dao động hoá trị của các nhóm, dao động biến dạng của chúng thể hiện ở vùng tần số thấp hơn so với dao động hoá trị. Hình 5.14 cho thấy sự phân bố tương đối các vân hấp thụ ứng với dao động hoá trị và các dao động biến dạng của một số nhóm nguyên tử trong vùng phổ hồng ngoại thường được sử dụng để nghiên cứu cấu trúc phân tử (200 – 4000 cm^{-1}).



Hình 5.14. Sơ đồ phân bố các vân hấp thụ của các nhóm nguyên tử thường gặp.

Vùng phổ từ 1500 đến 4000 cm^{-1} chứa các vân hấp thụ của hầu hết các nhóm chức như OH, NH, C=O, C=C, C=N... nên được gọi là *vùng nhóm chức*. Vùng phổ dưới 1500 cm^{-1} phức tạp hơn và thường dùng để nhận dạng toàn phân tử hơn là xác định các nhóm chức của nó. Vì thế, vùng này được gọi là *vùng "vân ngón tay"*.

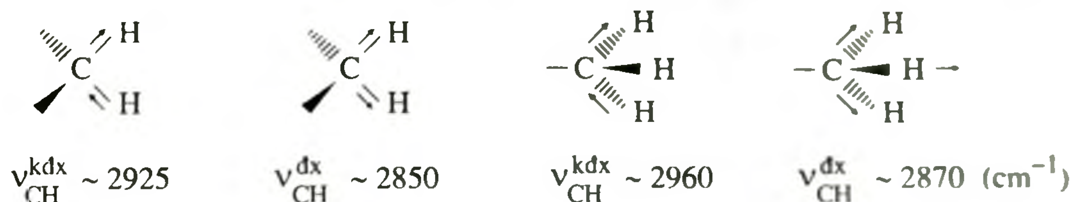
5.4.2. Tần số hấp thụ của các liên kết đơn với hiđro

Ở mục này sẽ trình bày chi tiết tần số hấp thụ của các liên kết đơn với hiđro, tức các liên kết X–H trong đó X là C, O, N... Để thuận tiện cho độc giả khi sử dụng, các số liệu được đưa ra dưới dạng bảng kèm theo những ghi chú cần thiết. Các tần số ghi trong các bảng dưới đây đều tính ra cm^{-1}, còn cường độ thì viết tắt như sau: m (mạnh), tb (trung bình), y (yếu) và bđ (biến đổi).

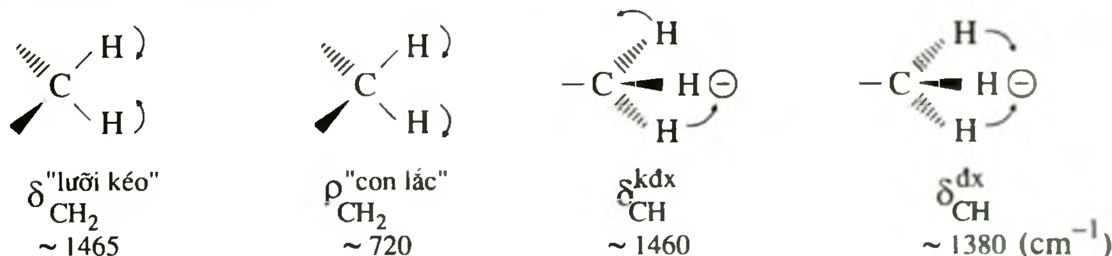
Bảng 5.2. Nhóm CH no

Nhóm	Tần số	Kí hiệu	Ghi chú
$-CH_3$, $>CH_2$	2960 – 2850 (m)	ν_{CH}	Thường hai hoặc ba vân
–CH	2890 – 2880 (y)	ν_{CH}	
CH vòng 3 cạnh, $-CH_2$ - Halogen	~ 3050 (y)	ν_{CH}	Trùng với vùng CH anken
$-CO-CH_3$	3100 – 2900 (y)	ν_{CH}	Thường rất yếu
–CHO	2900 – 2700 (y)	ν_{CH}	Thường 2 vân, một ở ~ 2720 cm^{-1}
$-OCH_3$	2850 – 2810 (tb)	ν_{CH}	Aryl ete ở tần số cao
$-O-CH_2-O-$	2790 – 2700 (tb)	ν_{CH}	Ankyl ete ở tần số thấp
$N-CH_3$, $N-CH_2$	2820 – 2780 (tb)	ν_{CH}	
$-CH_3$, $>CH_2$	1470 – 1430 (tb)	δ_{CH}	Dao động biến dạng
$-CH_3$	1390 – 1370 (tb)	δ_{CH_3}	Dao động biến dạng đối xứng
$>C(CH_3)_2$	~ 1380 (tb)		
$-C(CH_3)_3$	1395 – 1385 (tb)		
	1365 (m)		
$-O-CO-CH_3$	1385 – 1365 (m)		
$-CO-CH_3$	1360 – 1355 (m)	δ_{CH_3}	Cường độ mạnh thống trị vùng phổ này
$>CH_2$	~ 720 (y)	ρ_{CH_2}	

Dao động hoá trị ở nhóm CH_2 và CH_3 có thể là đối xứng hoặc không đối xứng:



Dao động biến dạng của các nhóm CH_2, CH_3 có nhiều kiểu: biến dạng phẳng, biến dạng không phẳng, biến dạng kiểu con lắc, kiểu quạt, kiểu xoắn... đáng chú ý hơn cả là các tần số sau:



Liên kết C–C hấp thụ ở vùng vân ngón tay, thường yếu và tần số thay đổi do ảnh hưởng của tương tác dao động nên không có giá trị thực tế.

Bảng 5.3. Nhóm C–H không no và C–H thơm

Nhóm	Tần số	Kí hiệu	Ghi chú
–C≡C–H	~ 3300 (m)	$\nu_{\equiv CH}$	
>C=CH_2	3095 – 3075 (tb)	$\nu_{=CH_2}$	Đôi khi bị che phủ bởi vân ν_{CH} no
>C=CH–	3040 – 3010 (tb)	$\nu_{=CH}$	
Aryl–H	3040 – 3010 (y)	$\nu_{CH\ thơm}$	Thường hay bị che phủ
trans-RCH=CHR	970 – 960 (m)	γ_{CH}	Dao động biến dạng không phẳng. Khi liên hợp với C = O ở 990 cm^{-1}
cis-RHC=CHR	730 – 675 (tb)	γ_{CH}	
R–HC=CH_2	995 – 985 (m) và 940 – 900 (m)	γ_{CH}	
R_2C=CHR	840 – 790 (tb)	γ_{CH}	
Aryl–H	900 – 700 (bđ)	γ_{CH}	Dao động biến dạng không phẳng

Nhóm CH không no và CH thơm có thể được phân biệt với CH no bởi vì chúng thường hấp thụ ở tần số trên 3000 cm^{-1}, còn CH no – dưới 3000 cm^{-1}. Tuy nhiên, do cường độ nhỏ hơn nên hay bị che phủ bởi vân CH no, hoặc các vân NH, OH có cường độ lớn hơn rất nhiều.

Bảng 5.4. Nhóm OH ancol và phenol

Nhóm	Tần số	Kí hiệu	Ghi chú
–OH tự do	3650 – 3590 (bđ)	ν_{OH}	Thường nhọn
–OH liên kết hiđro	3600 – 3200 (m)	ν_{OH}	Thường tù. Liên kết hiđro càng mạnh, tần số càng giảm
–OH liên kết hiđro nội phân tử	3200 – 2500 (bđ)	ν_{OH}	ν_{OH} của axit cũng ở vùng này
H_2O trong dung dịch	3710 3600 – 3100 (y)	ν_{OH} ν_{OH}	
H_2O kết tinh (mẫu rắn)	1640 – 1615 (y)	δ_{OH}	
H_2O ẩm	3500 – 3450	ν_{OH}	Vết nước trong KBr gây một vân rộng ở 3450 cm^{-1}
C–O–H	1410 – 1260 (m)	δ_{OH}	Tăng khi có liên kết hiđro
–C–OH	1150 – 1040 (m)	ν_{C-O}	

Dao động hoá trị của nhóm NH đôi khi cũng ở lẫn trong vùng của nhóm OH liên kết hiđro. Nhưng do khuynh hướng tạo liên kết hiđro yếu nên vân hấp thụ của NH thường nhọn. Hơn nữa vân NH thường yếu hơn và ngay cả trong dung dịch loãng cũng không thể hiện ở tần số cao gần 3600 cm^{-1} như OH. Ở vùng 3600 – 3200 cm^{-1} có thể thấy vân họa âm yếu của vân $\nu_{C=O}$ mạnh.

Vân OH liên kết hiđro của ancol, phenol và axit có thể bao trùm cả vùng hấp thụ của vân ν_{CH} vượt qua các vân này tới tận 2500 cm^{-1}.

Bảng 5.5. Nhóm NH của amin, imin, ion amoni và amit

Nhóm	Tần số	Kí hiệu	Ghi chú
$-NH_2$ (amin bậc một)	~ 3490 (tb) ~ 3400	ν_{NH}^{kdx} ν_{NH}^{dx}	Ở amin bậc một thường có hai vân hấp thụ
> NH	3450 – 3300	ν_{NH}	Ở amin thơm cao hơn ở amin béo
$-NH_2$, NH (liên kết hiđro);	3300 – 3000	ν_{NH}	Khi có liên kết hiđro liên phân tử, vân hấp thụ mạnh và phức tạp.
=NH	3500 – 3300 (tb)	ν_{NH}	Ở pirol và inđol vân hấp thụ thường nhọn.
$-NH_3^+$ (aminoaxit) $-NH_3^+$ (muối của amin)	3130 – 3030 (tb) ~ 3000 (tb)	ν_{NH^+}	Đo ở thể rắn Có thể có vài vân rộng ở 2500 - 2000
$>NH_2^+$ $\geqslant NH^+$ và $\equiv NH^+$	2700 – 2250 (tb)	ν_{NH^+}	Đo ở thể rắn. Thường rộng do có vân họa âm.

Bảng 5.5. (*tiếp theo*)

Nhóm	Tần số	Kí hiệu	Ghi chú
$-CONH_2$	~ 3500 (tb) và ~ 3400 (tb)	ν_{NH}	Nếu đo ở thể rắn, hoặc có liên kết hiđro thì giảm đi ~ 150 cm^{-1}, thường có vài vân ở 3200 – 3050 cm^{-1}
–CO–NH–	3460 – 3400 (tb) 3100 – 3070 (y)	ν_{NH}	Thường có hai vân riêng, ở lactam chỉ có một vân. Ở thể rắn sẽ giảm xuống. Thấy ở thể rắn
$-NH_2$	1650 – 1560 (tb)	δ_{NH}	Biến dạng kiểu hai lưỡi kéo
>NH	1580 – 1490 (tb)	δ_{NH}	Thường rất yếu
$-NH_3^+$	1600(m); 1500(m)	δ_{NH^+}	
$>NH_2^+$	1600	δ_{NH^+}	

Khi có liên kết hiđro, tần số ν_{NH} amit giảm ít hơn so với ở nhóm OH. Cường độ của vân ν_{NH} amit cũng thấp hơn so với ν_{OH}. Các vân dao động biến dạng NH amit thường yếu nên ít có giá trị sử dụng. Amit bậc một và cả amit bậc hai khi đo ở dạng rắn thường cho từ 2 đến 4 vân ở vùng từ 3300 – 3100 cm^{-1}. Ngoài những vân do dao động hoá trị đối xứng và không đối xứng, các vân còn lại có thể được sinh ra do cộng hưởng Fecmi hay tổ hợp dao động.

Bảng 5.6. Các nhóm X – H khác

Nhóm	Tần số	Kí hiệu	Ghi chú
–SH	2600 – 2550 (y)	ν_{SH}	Yếu hơn ν_{OH} và ít bị ảnh hưởng của liên kết hiđro.
–PH	2440 – 2350 (tb)	ν_{PH}	Nhọn.
O=P–OH	2700 – 2560 (tb)	ν_{OH}	Liên kết hiđro.
R–D	Bằng tần số của RH tương ứng chia cho 1,37		Rất có ích khi quy kết các vân RH

5.4.3. Tần số hấp thụ của các nhóm liên kết ba và liên kết đôi liền

Các nhóm liên kết ba và liên kết đôi liền hấp thụ ở vùng 2400 – 1900 cm^{-1}.

Nhóm –C≡C và –C≡N khi liên hợp với nối đôi C=C hoặc nối ba C≡C thì tần số giảm đi nhưng cường độ tăng lên, còn khi liên hợp với nhóm > C=O thì tần số ít bị ảnh hưởng. Các nhóm > C=C< và –C≡C– đối xứng hoặc gần đối xứng thường không hoạt động trong phổ hồng ngoại, tần số của chúng được xác định từ phổ khuếch tán tổ hợp.

Bảng 5.7. Các nhóm liên kết ba

Nhóm	Tần số	Kí hiệu	Ghi chú
$-C\equiv CH$	2140 – 2100 (y) ~ 3300 (tb)	$\nu_{C\equiv C}$ $\nu_{\equiv CH}$	
$-C\equiv C-$	2260 – 2150 (bđ)	$\nu_{C\equiv C}$	Rất yếu, nhất là khi gần đối xứng
$-C\equiv N$	2260 – 2200 (bđ)	$\nu_{C\equiv N}$	
$R-\overset{+}{N}\equiv N$	~ 2260	$\nu_{N_2^+}$	Muối diazoni
$R-S-C\equiv N$	2175 – 2140 (m)	$\nu_{C\equiv N}$	Aryl thioxianat ở tần số cao, còn ankyl thioxianat ở đầu thấp của tần số

Bảng 5.8. Các nối đôi liền

Nhóm	Tần số	Ghi chú
O=C=O Cacbon đioxit	2349 (m)	Có thể xuất hiện ở nhiều phổ đo chất lượng đo
–N=C=O (*iso*xianat)	2275 – 2250 (m)	Cường độ rất mạnh; vị trí không bị ảnh hưởng bởi liên hợp.
$-N_3$ (azit)	2160 – 2120 (m)	
–N=C=N– (*Cacbodiimit*)	2155 – 2130 (m)	Cường độ rất mạnh
>C=C=O (Xeten)	~ 2150 (m)	
–N=C=S (*Iso*thioxianat)	2140 – 1990 (m)	Vân rộng và rất mạnh
$R_2C=N^+=N^-$ (Điazoankan)	~ 2100 (m)	
>C=C=N– (Xetenimin)	~ 2000 (m)	
C=C=C (Allen)	~ 1950 (tb)	Nhóm allen đầu mạch hoặc liên hợp với nhóm hút electron thường có 2 vân.

Các số liệu nêu trong bảng trên được rút ra từ một số tương đối ít hợp chất đại diện cho các loại kể trên.

Các nhóm X=Y=Z thường hấp thụ mạnh và cũng là hệ có tương tác mạnh giữa các liên kết tương tự nhau ở gần nhau làm cho tần số dao động đối xứng và dao động không đối xứng phân cách nhau xa hơn.

5.4.4. Tần số hấp thụ của nhóm cacbonyl

Vân hấp thụ của nhóm cacbonyl luôn có cường độ mạnh và là một vân đặc trưng rất có ích trong nghiên cứu cấu trúc. Ở bảng dưới đây sẽ liệt kê các loại hợp chất cacbonyl theo thứ tự giảm dần $\nu_{C=O}$ của chúng. Chú ý rằng vân hấp thụ của nhóm cacbonyl ($\nu_{C=O}$) luôn là vân mạnh.

Bảng 5.9. Anhiđrit axit, clorua axit và este

Nhóm	Tần số	Ghi chú
Anhiđrit axit –CO–O–CO– No	1850 – 1800 (m) 1790 – 1740 (m)	Hai vân thường cách nhau ~ 60 cm^{-1}. Vân thứ nhất mạnh hơn ở anhiđrit không vòng, vân thứ hai mạnh hơn ở anhiđrit vòng
Thơm và α, β-không no	1830 – 1780 (m) 1770 – 1710 (m)	
Vòng 5 cạnh no	1870 – 1820 (m) 1800 – 1750 (m)	
Tất cả các loại	1300 – 1050 (m)	Một hoặc 2 vân do dao động hoá trị của nhóm C–O–
Clorua axit –COCl	1815 – 1790 (m)	
No Thơm và α, β-không no	1790 – 1750 (m)	Florua axit cao hơn, còn bromua và iotua axit thấp hơn.
Peoxiaxyl –CO–O–O–CO–		
No	1820 – 1810 (m) 1800 – 1780 (m)	
Thơm và α, β-không no	1805 – 1780 (m) 1785 – 1755 (m)	
Este và lacton –CO–O–		
No	1750 – 1735 (m)	
Thơm và α, β-không no	1730 – 1715 (m)	
Aryl và vinyl este (R–CO–O–C=C)	1800 – 1750 (m)	$\nu_{C=C}$ cũng tăng
>CCl–CO–O–	1770 – 1745 (m)	
–CO–CO–O–	1755 – 1740 (m)	
Lacton ≥ 6 cạnh	tương tự este tương ứng	
Lacton 5 cạnh	1780 – 1760 (m)	
Lacton 4 cạnh	~ 1820 (m)	
Lacton β, γ-không no 5 cạnh	~ 1800 (m)	
β-Xeto este ở dạng enol liên kết hiđro	~ 1650 (m)	Vân $\nu_{C=C}$ thường ở ~ 1630 (m)
Tất cả các loại	~ 1300 – 1050	Thường mạnh, đó là vân ν_{C-O}

Bảng 5.10. Anđehit và xeton

Hợp chất	Tần số	Ghi chú
Anđehit –CHO		ν_{CH} anđehit 2700 – 2900. Các tần số ghi trong phần này đo trong dung dịch nên sẽ trừ đi 10 – 20 cm^{-1} nếu đo ở thể lỏng hoặc rắn; sẽ cộng thêm 20 cm^{-1} nếu đo ở thể hơi.
No	1740 – 1720 (m)	Khi có liên kết hiđro nội phân tử sẽ giảm xuống
Thơm	1715 – 1695 (m)	1655 – 1625 cm^{-1}
α, β - không no	1705 – 1680 (m)	(h.III.19)
α, β-; γ, δ- không no	1680 – 1660 (m)	
β – Xeto anđehit ở dạng enol	1670 – 1645 (m)	Liên kết hiđro nội phân tử dạng vòng
Xeton >C=O		Trừ đi 10 – 20 cm^{-1} nếu đo ở thể lỏng hoặc rắn. Cộng thêm 20 cm^{-1} nếu đo ở thể hơi.
No	1725 – 1705 (m)	
Thơm	1700 – 1680 (m)	
α, β-không no	1685 – 1665 (m)	
α, β, α', β' - không no và diaryl	1670 – 1660 (m)	
Xiclopropyl	1705 – 1685 (m)	
Xeton vòng ≥ 6 cạnh		Tương tự như xeton mạch hở tương ứng
Xeton vòng 5 cạnh	1750 – 1740 (m)	
Xeton vòng 4 cạnh	~ 1780 (m)	
α-Halogen xeton	1745 – 1725 (m)	
α, α'- Đihalogen xeton	1765 – 1745 (m)	
1,2-Đixeton *s-trans*	1730 – 1710 (m)	$\nu_{C=O}$ không đối xứng
1,2-Đixeton vòng 6 cạnh	1760 và 1730 (m)	
1,2-Đixeton vòng 5 cạnh	1775 và 1760 (m)	
o-Amino hoặc *o*-Hiđroxi aryl xeton	1655 – 1635 (m)	Thấp do liên kết hiđro nội phân tử
Quinon	1690 – 1640 (m)	$\nu_{C=C}$ thường ở ~ 1600 cm^{-1}
Tropon	1650 (m)	Có thể xuống đến 1600 cm^{-1} do liên kết hiđro như trong tropolon

Bảng 5.11. Axit cacboxylic và amit

Nhóm	Tần số	Ghi chú
Axit cacboxylic –COOH	3300 – 2500 (m)	Vân ν_{OH} liên kết hiđro là một vân rộng thể hiện ở 3300 – 2500 cm^{-1}, thường có cực đại ở vùng ~ 3000 cm^{-1} và xen lẫn vào vùng ν_{C-H} (h.III.21)
No	1725 – 1700 (m)	$\nu_{C=O}$ tự do ở ~ 1780 cm^{-1} nhưng ít khi quan sát thấy. Đôi khi xuất hiện 2 vân: vân monome (tự do) và dime (liên kết –H).
α, β-không no	1715 – 1690 (m)	Trong dung dịch loãng, dung môi trơ
Thơm	1700 – 1680 (m)	
α-Halogen	1740 – 1720 (m)	
Ion cacboxylat		
$-CO_2$	1610 – 1550 (m)	Dao động hoá trị không đối xứng
	1420 – 1300 (m)	Dao động hoá trị đối xứng α-Aminoaxit hấp thụ ở tần số cao hơn
Amit		
–CO–N<		ν_{NH} và δ_{NH}
Bậc một $-CO-NH_2$ Trong dung dịch ở thể rắn Trong dung dịch ở thể rắn	 ~1690 (m) ~ 1650 (m) ~ 1600 ~ 1640 (m)	 Vân amit I (ν_{CO}) Vân amit II (δ_{NH}) Vân amit I thường mạnh hơn vân amit II (ở thể rắn vân I và II có thể che phủ nhau)
Bậc hai –CONH– Trong dung dịch ở thể rắn Trong dung dịch ở thể rắn	 1700 – 1670 (m) 1680 – 1630 (m) 1550 – 1510 1570 – 1515	 Vân amit I Vân amit II chỉ có ở amit mạch hở
Bậc ba –CON<	1670 – 1630 (m)	Vì không có liên kết hiđro nên giống nhau ở dung dịch và thể rắn
Không no R–CO–N–C=C và C=C–CO–N		 Nối đôi C=C làm tăng ν_{CO} lên 15 cm^{-1} so với khi không có nối đôi
Lactam *Vòng ≥ 6 cạnh* *Vòng 5 cạnh* *Vòng 4 cạnh*	 ~ 1670 (m) ~ 1700 (m) ~ 1745 (m)	

Bảng 5.12. Một số dẫn xuất khác của axit

Nhóm	Tần số	Ghi chú
Hiđrazit		
–CO–NH–NH_2	1675 – 1695 (m)	Đo ở thể rắn (số liệu do chúng tôi thu
–CO–NH–N=C	1685 – 1710 (m)	được bằng thực nghiệm)
Imit –CO–N–CO–		
Vòng 6 cạnh	1710 và ~1700 (m)	Nếu có nhóm α, β-không no thì tăng
Vòng 5 cạnh	1770 và ~1700 (m)	thêm 15 cm^{-1}
Ure N–CO–N		
RNH–CO–NHR	~ 1660 (m)	
Vòng 6 cạnh	~ 1640 (m)	
Vòng 5 cạnh	~ 1720 (m)	
Uretan		
R–O–CO–N	1740 – 1690 (m)	Khi không có hoặc có một nhóm thế ở N thì xuất hiện vân amit II
Thioaxit và thioeste		
RCOSH	~ 1720 (m)	α, β-không no và aryl thì giảm đi 25 cm^{-1}
RCOS-ankyl	~ 1690 (m)	
RCOS-aryl	~ 1710 (m)	

Cường độ hấp thụ. Nhóm cacboxyl ở axit hấp thụ mạnh hơn so với este, ở este mạnh hơn so với xeton và anđehit. Amit hấp thụ gần với xeton nhưng cường độ thay đổi nhiều hơn.

Vị trí vân ν_{CO}. Ảnh hưởng của cấu tạo đến vị trí vân ν_{CO} có thể tóm tắt như sau:

a) Nhóm X trong hệ RCO–X càng âm điện thì tần số càng tăng.

b) Nhóm α,β-không no hạ thấp tần số từ 15 – 40 cm^{-1}, trừ trường hợp amit lại tăng tần số thêm 15 cm^{-1}.

c) Sự liên hợp xa hơn vị trí α, β chỉ gây hiệu ứng yếu.

d) Những vòng có sức căng làm tăng đáng kể tần số đủ để phân biệt giữa các vòng 4 cạnh, 5 cạnh và ≥ 6 cạnh thuộc loại xeton, lacton, lactam (vòng ≥ 6 cạnh hấp thụ ở tần số giống như hợp chất mạch hở tương tự).

e) Liên kết hiđro ở nhóm cacbonyl làm giảm tần số 40 – 60 cm^{-1}. Tần số ν_{CO} khi đo ở thể rắn thường thấp hơn ở trong dung dịch loãng.

g) Thường có cộng tính khi một vài yếu tố cùng ảnh hưởng đến ν_{CO}.

5.4.5. Tần số hấp thụ của các liên kết đôi C=C, C=N, N=N và N=O

Bảng 5.13. Anken

Nhóm	Tần số	Ghi chú
>C=C<		(ν_{CH} và δ_{CH} xem mục 6.4.2)
Không liên hợp	1680 – 1620 (bđ)	Thường tb hoặc yếu và rất yếu khi anken gần đối xứng
Liên hợp với nhân thơm	~ 1625 (tb)	Mạnh hơn so với không liên hợp
Đien và trien	1650 (m) và 1600 (m)	Vân 1600 thường mạnh hơn và có thể xen lẫn với vân 1650 cm^{-1}
Liên hợp với nhóm cacbonyl	1640 – 1590 (m)	Thường yếu hơn so với vân ν_{CO}
Enol dạng este, ete và enamin	1690 – 1650	Khi liên hợp với CO tần số giảm

Các nhóm thế đẩy electron làm tăng tần số hấp thụ còn các nhóm hút electron làm giảm tần số hấp thụ. Khi anken hoàn toàn đối xứng thì $\nu_{C=C}$ không hoạt động trên phổ hồng ngoại mà hoạt động trên phổ Raman.

trans-Anken hấp thụ kém hơn *cis*-anken, nhưng dấu hiệu để phân biệt chúng là ở tần số γ_{CH} (mục 5.4.2).

Ảnh hưởng của kích thước vòng đến $\nu_{C=C}$ cũng giống như đến $\nu_{C=O}$. Khi kích cỡ vòng giảm, tần số hấp thụ của nối đôi hướng ra ngoài vòng (exo, ngoại vòng) tăng, còn tần số của nối đôi ở trong vòng (nội vòng) thì giảm. Khi sức căng vòng tăng thì ν_{CH} tăng chút ít.

Bảng 5.14. Aren và dị vòng thơm

Nhóm	Tần số	Ghi chú
Nhân thơm 6 cạnh (dao động khung)	~ 1600 (tb)	$\nu_{C=C}$ thơm và $\nu_{C=N}$ thơm cùng thể hiện ở vùng 1500-1600 cm^{-1} nên không phân biệt được
	~ 1580 (tb)	Cường độ tăng khi liên hợp
	~ 1500 (tb)	Có cường độ lớn hơn hai vân kia
Dao động biến dạng không phẳng của các nguyên tử H ở benzen thế (γ_{CH} thơm)		
5H kề liền	770 – 730 (m) và 720 – 680 (m)	Một nhóm thế
4H kề liền	770 – 735 (m)	Hai nhóm thế ở vị trí *ortho*
3H kề liền	810 – 750 (m)	3 nhóm thế ở vị trí 1, 2, 3
2H kề liền	860 – 800 (m)	2 nhóm thế ở vị trí *para*
H cô lập	860 – 800 (y)	2 nhóm thế ở vị trí *meta*... (thường không đủ mạnh để xét đoán)

Hấp thụ của các hợp chất thơm thể hiện ở năm vùng: vùng 1600 – 1450 cm^{-1} có thể có hai hoặc ba vân do dao động hoá trị của các liên kết cacbon-cacbon, cacbon-nitơ trong nhân gây nên (dao động khung). Những vân này là đặc trưng cho các nhân thơm loại 6 cạnh như nhân benzen, nhân piriđin. Vùng tiếp theo từ 1225 – 950 cm^{-1} hầu như không có giá trị xét đoán. Vùng dưới 900 cm^{-1} có các vân dao động biến dạng ngoài mặt phẳng của các liên kết CH thơm (γ_{CH}). Vùng này có thể giúp xét đoán về số lượng và vị trí các nhóm thế. Tuy nhiên, vì những vân γ_{CH} thơm không phải là những vân duy nhất, thậm chí cũng không phải là những vân mạnh nhất trong vùng này, cho nên việc xét đoán theo bảng 5.14 cần phải hết sức thận trọng. Vùng thể hiện thứ tư của các hợp chất thơm là vùng 2000 – 1600 cm^{-1}. Ở vùng này thường xuất hiện vân họa âm và vân tổ hợp của hợp chất thơm. Đó là các vân rất yếu nên cũng ít được sử dụng. Vùng 2950 – 3100 cm^{-1} có các vân ν_{CH} thơm đã đề cập ở bảng 5.2.

Bảng 5.15. Các nhóm >C=N, –N=N– và –N=O

Nhóm	Tần số	Ghi chú
>C=N– α, β-không no Ở hệ vòng liên hợp	1690 – 1640 (bđ) 1660 – 1630 (bđ) 1660 – 1480 (bđ)	Khó quy kết vì cường độ thay đổi rất nhiều và trùng với vùng $\nu_{C=C}$, $\nu_{C=O}$. Oxim thường hấp thụ rất yếu
–N=N–	~ 1575 (bđ)	Rất yếu hoặc không hoạt động
$-\overset{+}{N}(O^{-})=N-$	~ 1570	
C–NO_2 (nitro)	~ 1560 (m) và ~1350	$\nu_{N=O}$ k.đ.x. Khi liên hợp giảm ~30 cm^{-1} $\nu_{N=O}$ đối xứng. Khi liên hợp giảm ~30 cm^{-1}
–O–NO_2 (nitrat)	1650 – 1600 (m) và 1270 – 1250 (m)	
N–NO_2 (nitramin)	1630 – 1550 (m) 1300 – 1250 (m)	
C–N=O	1600 – 1500 (m)	
–O–N=O	1500 – 1430 (m)	
$-N^{+}-O^{-}$ thơm	1300 – 1200 (m)	Vân rất mạnh
$-N^{+}-O^{-}$ béo	970 – 950 (m)	
NO_3^-	1410 – 1340 860 – 800	

5.4.6. Hấp thụ trong vùng vân ngón tay

Bảng 5.16. Hợp chất chứa lưu huỳnh (có đưa thêm cả vùng nhóm chức)

Nhóm	*Tần số*	*Ghi chú*
–S–H >C=S	2600 – 2550 (y) 1200 – 1050 (m)	ν_{SH} yếu hơn ν_{OH} và ít bị ảnh hưởng của liên kết hiđro
–CS–NH– (thioamit)	~ 3400 1550 – 1460 (m) 1300 – 1100 (m)	ν_{NH}, khi ở thể rắn ~ 3150 cm^{-1} δ_{NH} (vân amit II) $\nu_{C=S}$ (vân amit I)
>S=O	1060 – 1040 (m)	
>SO_2	1370 – 1310 (m) 1180 – 1120 (m)	
–SO_2–O	1420 – 1330 (m) 1200 – 1145 (m)	

Bảng 5.17. Hợp chất chứa photpho

Nhóm	Tần số	Ghi chú
P–H	2440 – 2350 (m)	Nhọn
P–Ph	1440 (m)	Nhọn
P–O–ankyl	1050 – 1030 (m)	
P–O–aryl	1240 – 1190 (m)	
P=O	1300 – 1250 (m)	
P–O–P	970 – 910	Rộng
O=P–OH	2700 – 2560	ν_{OH} liên kết hiđro
	1240 – 1180 (m)	$\nu_{P=O}$

Bảng 5.18. Ete và dẫn xuất halogen

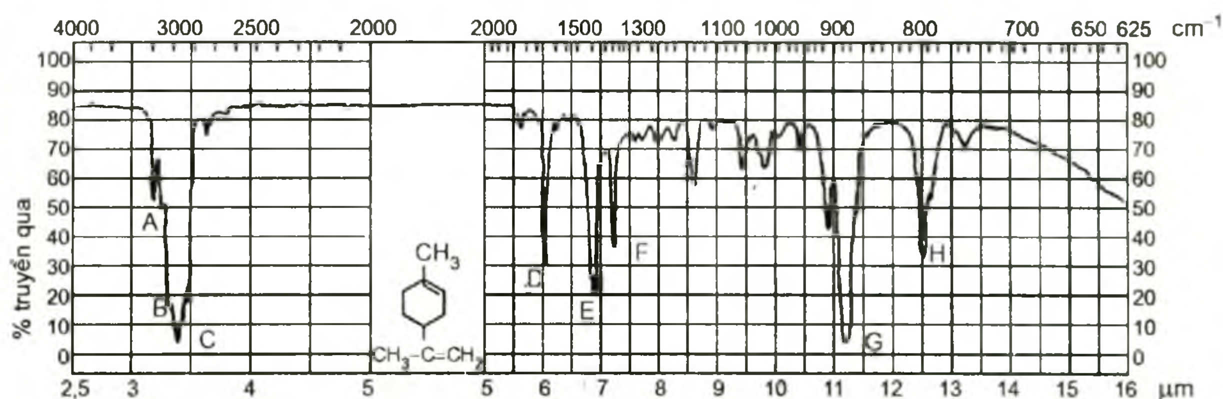
Nhóm	Tần số ν_{C-O}	Nhóm	Tần số $\nu_{C-Halogen}$
–C–O–C–	1150 – 1070 (m)	C–F	1400 – 1000 (m)
=C–O–C–	1275 – 1200 (m) 1075 – 1020 (m)	C–Cl	800 – 600 (m)
>C–C< (cầu O: \ / O)	~1250, ~ 900 và ~800	C–Br C–I	750 – 500 (m) ~ 500 (m)

5.4.7. Ví dụ phân tích phổ IR hợp chất hữu cơ

Việc phân tích phổ hồng ngoại một hợp chất hữu cơ là nhằm chỉ rõ nguồn gốc các vân hấp thụ cơ bản trên phổ, từ đó cho biết các nhóm nguyên tử trong phân tử (đặc biệt là các nhóm chức) và rút ra những kết luận về cấu trúc của phân tử.

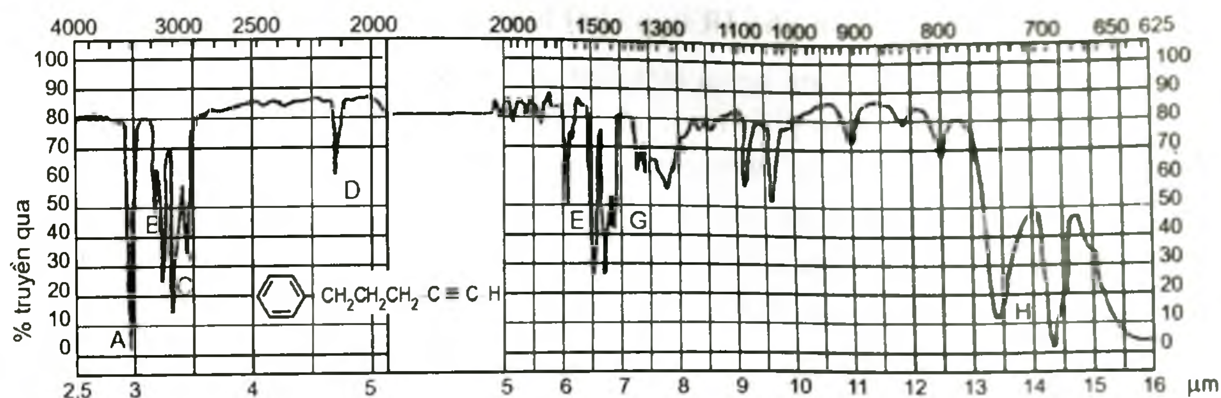
Đối với mỗi vân phổ cần xác định ba đặc trưng là: tần số, cường độ và hình dạng (xem mục 5.2.2) rồi căn cứ vào bảng 5.1, hình 5.14 và các bảng 5.2 ÷ 5.18 để quy kết nguồn gốc của chúng. Sau đây là một số thí dụ đơn giản.

1. *Hãy chỉ rõ nguồn gốc (quy kết) các vân hấp thụ ghi bởi các chữ cái trên các phổ sau.*



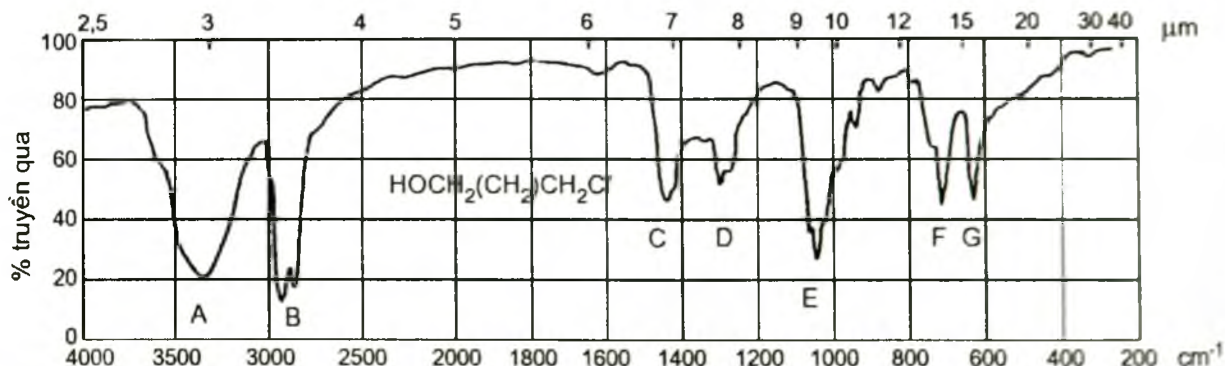
Hình 5.14a. Phổ IR của limolen (đo ở dạng nguyên chất):

A	3100 cm^{-1}, y	ν_{CH} của nhóm CH_2 anken đầu mạch (bảng 5.3).
B	3020 cm^{-1}, y	ν_{CH} anken giữa mạch (bảng 5.3).
C	~ 2900 cm^{-1}, m	ν_{CH} no (bảng 5.2).
D	1645 cm^{-1}, tb	$\nu_{C=C}$ không phân biệt giữa hai nối đôi (bảng 5.13).
E	1460 cm^{-1}, m	δ_{CH} (CH_2, CH_3) (bảng 5.2).
F	1380 cm^{-1}, tb	δ_{CH_3} (dao động biến dạng đối xứng của CH_3).
G	~ 890 cm^{-1}, m	$\gamma_{=CH_2}$ (anken đầu mạch) (bảng 5.3).
H	~ 800 cm^{-1}, tb	$\gamma_{=CH}$ (anken giữa mạch) (bảng 5.3).



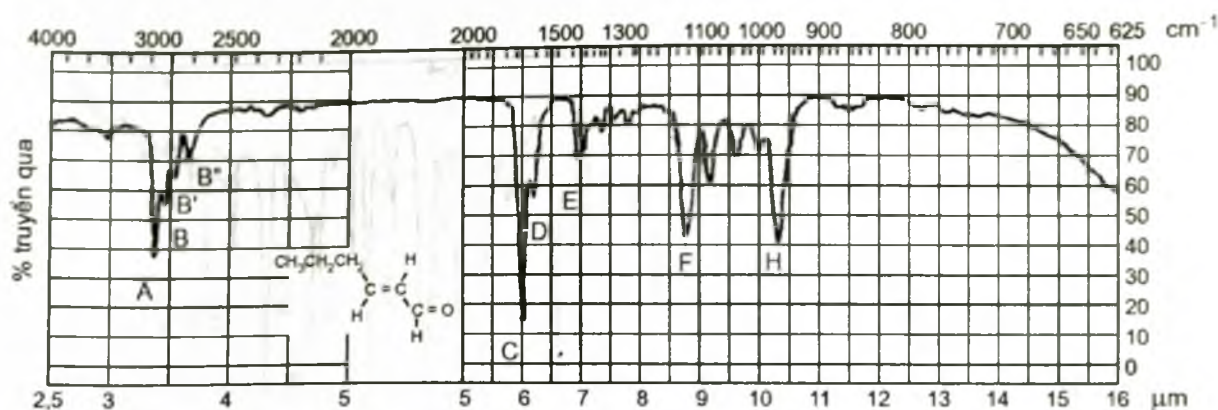
Hình 5.14b. Phổ IR của $C_6H_5CH_2CH_2CH_2C{\equiv}CH$ (đo ở dạng nguyên chất):

A	3330 cm^{-1}, m	ν_{CH} (ankin) (bảng 5.3).
B	~ 3050 cm^{-1}, tb	ν_{CH} thơm (bảng 5.3).
C	~ 2960 cm^{-1} và 2860 cm^{-1}, m	ν_{CH} no (kđx và đx) (bảng 5.2).
D	~ 2130 cm^{-1}, tb	$\nu_{C\equiv C}$ đầu mạch (bảng 5.7).
E	~ 1610 và 1500 cm^{-1}, m	$\nu_{C=C}$ thơm (bảng 5.3).
G	~ 1450 cm^{-1}, m	δ_{CH_2} (bảng 5.2).
H	~ 750 (m) và 700, m	γ_{CH} thơm (benzen thế một lần, bảng 5.14).



Hình 5.14c. Phổ IR của 6-clohexanol (màng lỏng):

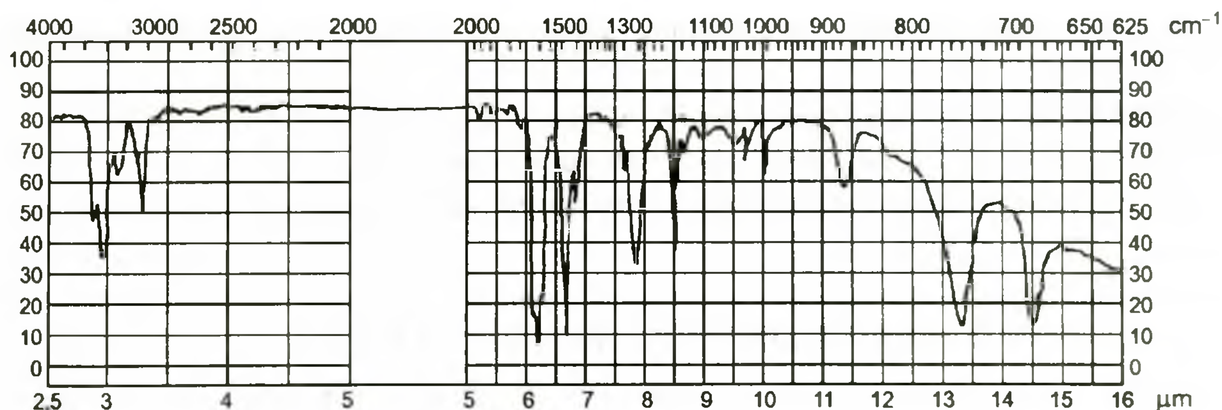
A	3330 cm^{-1}, m, tù	ν_{OH} liên kết hiđro (bảng 5.4).
B	2950, 2850 cm^{-1}, m	ν_{CH} no, nhóm CH_2 (bảng 5.2).
C	1450 cm^{-1}, tb	δ_{CH2} (dao động kiểu 2 lưỡi kéo, bảng 5.2).
D	1300 cm^{-1}, tb	δ_{OH} (dao động biến dạng,bảng 5.4).
E	1050 cm^{-1}, m	ν_{C-O} (bảng 5.4).
F	750 cm^{-1}, tb	ρ_{CH_2} (dao động kiểu con lắc, bảng 5.2).
G	650 cm^{-1}, tb	ν_{C-Cl} (bảng 5.18).



Hình 5.14d. Phổ IR của *trans*-hex-2-en-1-al (màng lỏng):

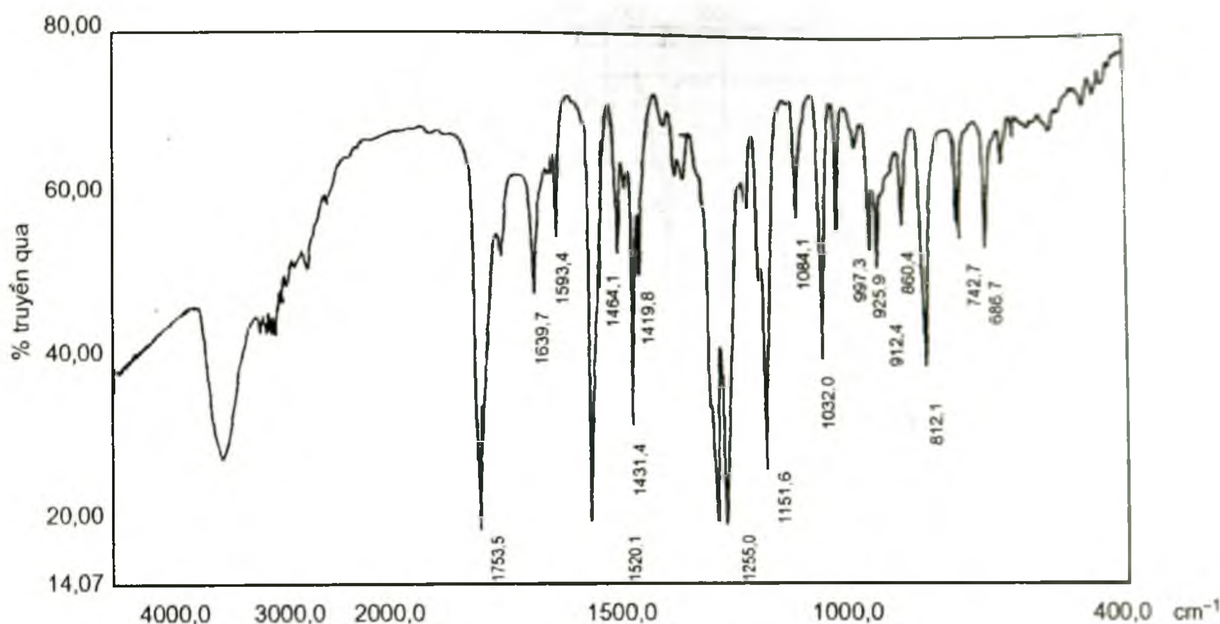
A	~ 3000 cm^{-1}, tb	ν_{CH} anken (bảng 5.3).
B, B'	~ 2900, 2800 cm^{-1} , tb	ν_{CH} no (bảng 5.2).
B''	~ 2700 cm^{-1}, y	ν_{CH} nhóm CH=O (bảng 5.2).
C	~ 1670 cm^{-1}, m	$\nu_{C=O}$ anđehit, liên hợp (bảng 5.10).
D	~ 1630 cm^{-1}, y	$\nu_{C=C}$ liên hợp (bảng 5.13).
E	~ 1450 cm^{-1}, y	δ_{CH} no (bảng 5.2).
F, G	~ 1150, 1050 cm^{-1}, tb-y	ν_{C-C} không đặc trưng (mục 5.42).
H	~ 990, tb	γ_{C-H} anken (bảng 5.3).

2. *Hãy dự đoán các nhóm chức trong phân tử các hợp chất mà phổ IR của chúng cho dưới đây.*



Hình 5.14e. Phổ IR của C_6H_7N (màng lỏng):

- 3450 cm^{-1}, tb, hẹp: ν_{NH} không đối xứng; 3350 cm^{-1}, tb, hẹp: ν_{NH} đối xứng (bảng 5.5) 1620 cm^{-1}, m: δ_{NH_2} (bảng 5.5). Suy ra nhóm $-NH_2$.
- ~3000 cm^{-1}, y: ν_{CH} thơm (bảng 5.3); vai phổ ở 1600 cm^{-1} và 1520 cm^{-1}, m: $\nu_{C=C}$ benzen (bảng 5.14); 750 cm^{-1}, m và 680 cm^{-1}, m: γ_{CH} thơm (bảng 5.14). Suy ra nhóm $-C_6H_5$.



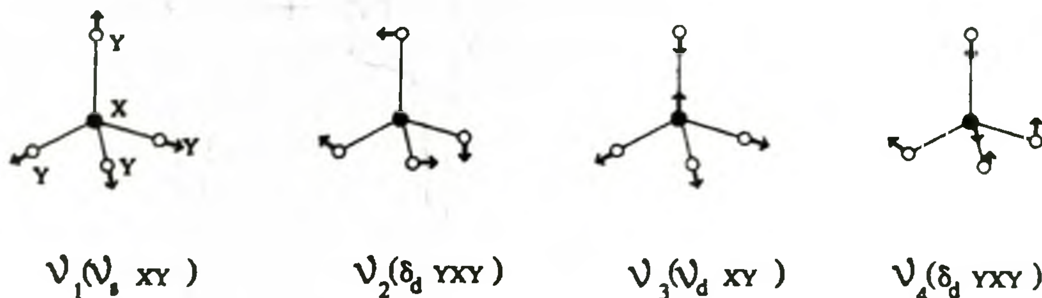
Hình5.14g. Phổ IR của axit eugenoxyaxetic (trong KBr):

- Vùng từ 3500 ÷ 2500 cm^{-1} hấp thụ rất mạnh chứng tỏ có nhóm –O–H liên kết hiđro mạnh (bảng 5.4).
- Các vân hẹp trên 3000 cm^{-1} chứng tỏ có nhóm CH anken hoặc (và) aren (bảng 5.3).
- Các vân hẹp ở 3000 ÷ 2800 cm^{-1} chứng tỏ có nhóm CH no (bảng 5.2)
- 1753,5 cm^{-1}, m: chứng tỏ có nhóm cacbonyl ($\nu_{C=O}$, bảng 5.11, ở đây là nhóm COOH).
- 1639,7 cm^{-1}, tb: chứng tỏ có nhóm C=C anken (bảng 5.13).
- 1593, 1520 cm^{-1}, m: chứng tỏ có nhân benzen (bảng 5.14).
- 1255, 1234, 1151 cm^{-1}, m: chứng tỏ có liên kết C–O (bảng 5.4).

5.5. PHÂN TÍCH PHỔ DAO ĐỘNG CÁC HỢP CHẤT PHỨC CHẤT

5.5.1. Ảnh hưởng của sự tạo phức đến các vân phổ hồng ngoại của phối tử

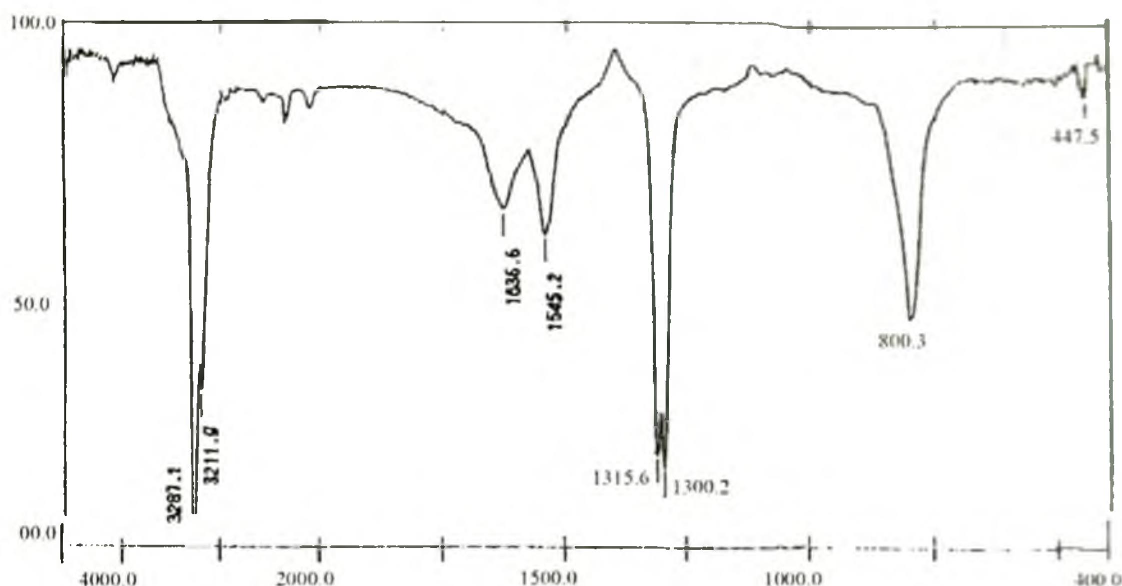
Khi tạo phức tính đối xứng của phối tử thường bị giảm đi, do đó xảy ra sự tách các tần số dao động suy biến đồng thời xuất hiện các vân hấp thụ hồng ngoại mà ở phối tử tự do chỉ hoạt động ở phổ khuếch tán tổ hợp. Như thế số vân phổ và số đỉnh phổ sẽ nhiều hơn so với ở phối tử tự do. Ta hãy xét trường hợp ion sunfat làm ví dụ. Ion SO_4^{2-} có tính đối xứng cao, thuộc nhóm XY_4 đối xứng T_d có các dao động cơ bản như sau:



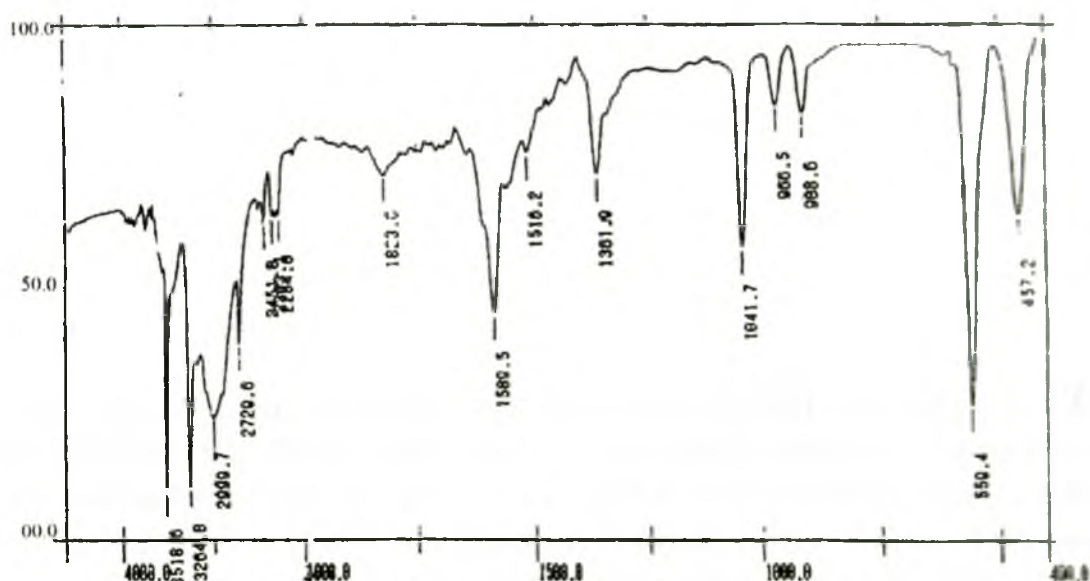
Trong số 4 dao động cơ bản đó, chỉ có dao động ν_3 và ν_4 là hoạt động ở phổ hồng ngoại. Chính vì vậy ở phổ của ion sunfat tự do chỉ có 2 vân hấp thụ ở 1104 và 613 cm^{-1}. Ở hợp chất $[Co(NH_3)_6]_2(SO_4)_3.5H_2O$, ion sunfat không phối trí với kim loại, nhưng do ảnh hưởng của liên kết hiđro với nước nên ở phổ hồng ngoại xuất hiện cả tần số ν_1 với cường độ rất nhỏ, đồng thời vân dao động ν_3 trải rộng từ 1130 - 1140 cm^{-1}. Khi phối trí ở 1 nguyên tử oxi, ion sunfat trở thành kém đối xứng hơn và thuộc nhóm C_{3v}, còn khi phối trí qua 2 nguyên tử oxi thì nó thuộc nhóm C_{2v} có tới 8 dao động hoạt động ở phổ hồng ngoại. Kết quả qui kết các vân hấp thụ trên phổ một số muối và phức sunfat hoàn toàn phù hợp với cấu trúc của các phức đó như sau:

Hợp chất	Đối xứng	ν_1	ν_2	ν_3	ν_4
$[SO_4]^{2-}$ tự do	T_d	-	-	1104 (m)	613 (m)
$[Co(NH_3)_6]_2(SO_4)_3.5H_2O$	T_d	973 (y)	-	1130-1140 (m)	617 (m)
$[Co(NH_3)_5SO_4]Br$	C_{3v}	970 (tb)	438 (tb)	1032-1044 (m)	645 (m)
				1117-1143 (m)	604 (m)

Khi tạo phức, các phối tử thường đưa cặp electron của mình để tạo ra liên kết phối trí (liên kết kiểu cho - nhận). Việc đó làm giảm mật độ electron ở nguyên tử liên kết trực tiếp với ion kim loại. Do đó việc tạo phức nói chung thường làm yếu liên kết ngay cạnh liên kết phối trí dẫn đến làm giảm tần số dao động hóa trị của liên kết này. Sự tạo phức còn làm xuất hiện các kiểu dao động cơ bản không có ở phối tử tự do, chẳng hạn NH_3 phối trí sẽ có thêm các dao động biến dạng kiểu con lắc, kiểu quạt và xoắn (xem mô hình ZXY_3 nhóm C_{3v} ở hình 5.11). Đặc trưng cho sự tạo phức còn có sự xuất hiện của vân dao động hóa trị kim loại - phối tử (M - X, X là nguyên tử phi kim phối trí). Tần số $\nu_{M\text{-}X}$ (X = C, O, N, S...) thường thể hiện ở vùng 700 - 200 cm^{-1} (hình 5.7) và tăng khi đặc tính cộng hóa trị của liên kết M-X tăng. Thí dụ, khi so sánh phổ IR của cisplatin (hình 5.15) với phổ của sản phẩm oxi hoá nó bằng H_2O_2 (hình 5.16), ta thấy có sự xuất hiện 2 vân mạnh ở 3518,6 và 2999,7 cm^{-1} đặc trưng cho dao động hoá trị của nhóm OH và vân nhọn-mạnh ở 559,4 cm^{-1} đặc trưng cho dao động hoá trị của liên kết Pt-O. Các vân phổ đó giúp khẳng định sản phẩm oxi hoá nói trên là "đihiđroxocisplatin" [49].



Hình 5.15. Phổ IR của *cis*-$[PtCl_2(NH_3)_2]$ (cisplatin).



Hình 5.16. Phổ IR của sản phẩm oxi hoá *cis*-$[PtCl_2(NH_3)_2]$.

Việc làm yếu liên kết của phối tử khi tạo phức có thể lấy ví dụ ở phức amin chẳng hạn, ν_{NH} ở NH_3 là 3414 và 3336 cm^{-1} còn ở các phức $[M(NH_3)_6]^{3+}$ (M = Ni, Co, Cr) thì ν_{NH} nằm trong vùng 3390 - 3070 cm^{-1}. Khi nghiên cứu các phức *cis*-điamin hỗn tạp của Pt(II) công thức $[PtQAmCl_2]$, (Q = quinolin, Am = ankylamin hoặc arylamin) chúng tôi cũng nhận thấy sự giảm mạnh của tần số ν_{NH} ở phức chất so với ở trạng thái tự do. Chẳng hạn khi Am là các ankylamin thì ν_{NH} ở phức chất biến đổi trong khoảng 3220 - 3150 cm^{-1} trong khi đó ở các amin tự do ν_{NH} biến đổi trong khoảng 3500 - 3300 cm^{-1}.

Phân tử CO tạo phức với kim loại qua nguyên tử C, thứ nhất nhờ có sự cho electron σ bị chiếm của C tới obitan d trống của kim loại, thứ hai nhờ sự xen phủ các obitan d_π hay pd_π (lai hóa pd) đã điền của kim loại với obitan π^* trống phản liên kết của cacbon oxit. Kết quả tạo ra cấu trúc thẳng M–C–O. Tần số dao động hóa trị ν_{CO} ở cacbon oxit là 2143 cm^{-1}. Khi tạo phức với kim loại, ν_{CO} thường giảm xuống. Điều đó chứng tỏ có sự giảm bậc liên kết ở CO. Đối với các phức đơn nhân người ta có thể so sánh số vân phổ tìm thấy trên phổ thực với số dao động hoạt động ở phổ IR và phổ Raman tính được theo các mô hình (các nhóm điểm) khác nhau để xét đoán cấu trúc. Chẳng hạn các phức $M(CO)_4$ (M = Ni, Co, Fe) đều có phổ dao động (IR và Raman) phù hợp với mô hình tứ diện (nhóm T_d) chứ không phải là vuông phẳng (nhóm D_{4h}). Các phức $Fe(CO)_5$, $Ru(CO)_5$ được xác định là có cấu trúc lưỡng chóp tam giác.

Ở các phức cacbonyl đa nhân có thể có 2 loại nhóm cacbonyl. Nhóm cacbonyl liên kết với chỉ 1 nguyên tử kim loại gọi là nhóm cacbonyl đầu mút. Nhóm cacbonyl liên kết với 2 nguyên tử kim loại (cùng qua nguyên tử cacbon) gọi là nhóm cacbonyl cầu nối. Người ta đã xác định được rằng nhóm cacbonyl đầu mút hấp thụ ở vùng 2100-2000 cm^{-1} còn nhóm cacbonyl cầu nối ở 1900 - 1800 cm^{-1}. Ở phổ IR của phức $Fe_2(CO)_9$ cũng có 2 vân CO đầu mút và 1 vân CO cầu nối. Phân tử này gồm 2 nhóm $Fe(CO)_3$ liên kết với nhau qua 3 nhóm CO cầu nối (hình 1.15a, nhóm D_{3h}). Ở phức $Co_2(CO)_8$ người ta thấy có 5 vân hấp thụ của Co đầu mút ở 2075, 2064, 2047, 2035, 2028 cm^{-1} và 2 vân hấp thụ của CO cầu nối ở 1867 và 1859 cm^{-1}. Kết hợp với phương pháp Rơnghen người ta đề nghị cho nó cấu trúc gồm 2 nhóm $Co(CO)_3$ liên kết với nhau qua 2 nhóm CO cầu nối (tương tự như hình 1.15a) bớt đi 1 nhóm CO cầu nối, nhóm C_{2v}). Còn ở các phức $Mn_2(CO)_{10}$ và $Re_2(CO)_{10}$ người ta không thấy có vân hấp thụ tương ứng với nhóm CO cầu nối. Kết hợp với kết quả nghiên cứu bằng phương pháp Rơnghen người ta thấy chúng có cấu trúc trong đó 2 nguyên tử kim loại liên kết trực tiếp với nhau, tức là phân tử có dạng $(CO)_5M–M(CO)_5$.

Đáng chú ý là trường hợp các phức xyano. Ở đây sự tạo phức làm tăng tần số ν_{CN} so với ở ion CN^- tự do. Chẳng hạn ở đa số các phức xyano, ν_{CN} biến đổi trong vùng từ 2170 - 2080 cm^{-1} còn KCN thì ν_{CN} bằng 2080 cm^{-1}. Sự tăng ν_{CN} được giải thích là do sự tạo phức đã ổn định liên kết ba C≡N hơn là ở ion CN^- tự do. Nói một cách khác ở ion CN^- cấu trúc IIA có xác suất lớn hơn còn ở phức chất thì cấu trúc IB có xác suất lớn hơn:



Người ta cũng vận dụng có kết quả phương pháp hồng ngoại vào việc nghiên cứu cấu trúc phức chất nitrozyl (phức chứa nhóm NO).

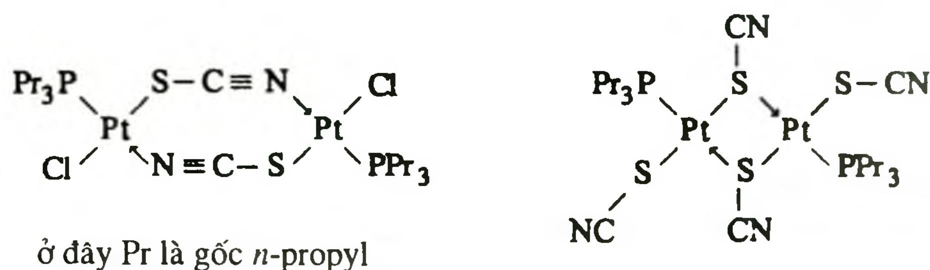
Như đã biết, nitơ oxit NO hấp thụ ở 1876 cm^{-1}, ion nitrozoni $[NO]^+$ hấp thụ ở

2220 cm^{-1}. Nhóm nitrozyl (NO) trong các phức nitrozyl có thể ở dạng cation $[NO]^+$, hoặc dạng anion $[NO]^-$, hoặc gần như trung hòa NO. Điều đó phụ thuộc vào bản chất và trạng thái hóa trị của kim loại trung tâm cũng như các phối tử khác có mặt trong cầu phối trí. Dựa vào kết quả nghiên cứu phổ hồng ngoại của hàng loạt các phức nitrozyl khác nhau, Liuyt và các tác giả khác đã chỉ ra rằng khi phối trí, nhóm $[NO]^+$ hấp thụ ở 1940 - 1575 cm^{-1}, còn nhóm $[NO]^-$ - ở 1200 - 1040 cm^{-1}. Dựa vào tiêu chuẩn đó người ta đã xác nhận rằng hợp chất mà trước kia công bố là $Na_2[Co(NO_2)_4(H_2O)(NO)]$ thực chất là $Na_2[Co(NO_2)_4(OH)(NO^+)]$, bởi vì ở phổ IR của nó có vân hấp thụ đặc trưng cho nhóm $[NO]^+$ ở 1720 cm^{-1}.

Như thế, việc phân tích tỉ mỉ ảnh hưởng của sự tạo phức đến sự thay đổi tần số các nhóm trong phối tử là rất có ích trong việc xét đoán cấu trúc. Trên phương diện đó, phổ IR tỏ ra rất có lợi trong việc xác định liên kết phối trí của các phối tử có 2 cách phối trí khác nhau như điankyl sunfoxit (phối trí qua O hoặc S), thioxyanat (qua N hay qua S), ure và các amit (qua N hay O)...

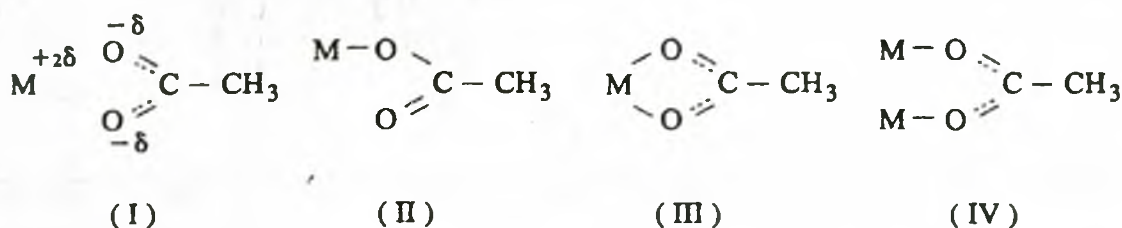
Ở các phức của Fe^{3+}, Cr^{3+}, Zn^{2+}, Cu^{2+} với ure (H_2NCONH_2) người ta thấy $\nu_{C=O}$ giảm điều đó chứng tỏ có sự phối trí qua oxi. Trong khi đó ở các phức $[Pd(H_2NCONH_2)Cl_2]$ và $[Pt(H_2NCONH_2)Cl_2]$ tần số $\nu_{C=O}$ lại tăng còn ν_{C-N} thì giảm. Điều đó chứng tỏ ở 2 phức sau này có sự phối trí qua nguyên tử nitơ.

Trong phức thioxyanat (chứa nhóm NCS) thấy có cả 2 kiểu liên kết: qua N và qua S. Tần số ν_{C-N} khi phối trí qua nitơ thấp hơn khi phối trí qua lưu huỳnh. Tần số ν_{C-S} và tần số dao động biến dạng δ_{NCS} thì ngược lại: khi phối trí qua nitơ chúng tương ứng là 780 - 760 cm^{-1}, còn khi phối trí qua lưu huỳnh chúng tương ứng là 720 - 690 cm^{-1} và 440 - 400 cm^{-1}. Kết hợp với các kết quả phân tích Rơnghen người ta rút ra nhận xét là: Những kim loại thuộc dãy chuyển tiếp thứ nhất (V, Cr, Co, Ni, Cu, Zn) thường tạo liên kết với nhóm thioxyano qua N (liên kết M - N), còn các kim loại chuyển tiếp thuộc nửa thứ hai dãy chuyển tiếp thứ hai và thứ ba như Rh, Pd, Ag, Cd, Pt, Hg thường tạo liên kết phối trí qua lưu huỳnh (liên kết M - S). Nhóm NCS đầu mút hấp thụ ở 2120 - 2100 cm^{-1} còn nhóm NCS cầu nối hấp thụ ở 2182 - 2150 cm^{-1}, ngoài ra người ta còn chứng tỏ rằng nhóm NCS cầu nối có thể liên kết với 1 nguyên tử kim loại qua N và với nguyên tử kim loại kia qua S hoặc cũng có thể liên kết với cả 2 nguyên tử kim loại chỉ qua S:



ở đây Pr là gốc *n*-propyl

Ở phổ hồng ngoại của các phức chất của axit cacboxylic, người ta chú ý đến tần số dao động hóa trị của nhóm COO. Tần số này là một hàm phức tạp của khối lượng, bán kính và độ âm điện của nguyên tử kim loại. Theo kết quả nghiên cứu bằng phương pháp Rơnghen, ion axetat (CH_3COO^-) phối trí với ion kim loại theo những cách sau đây:

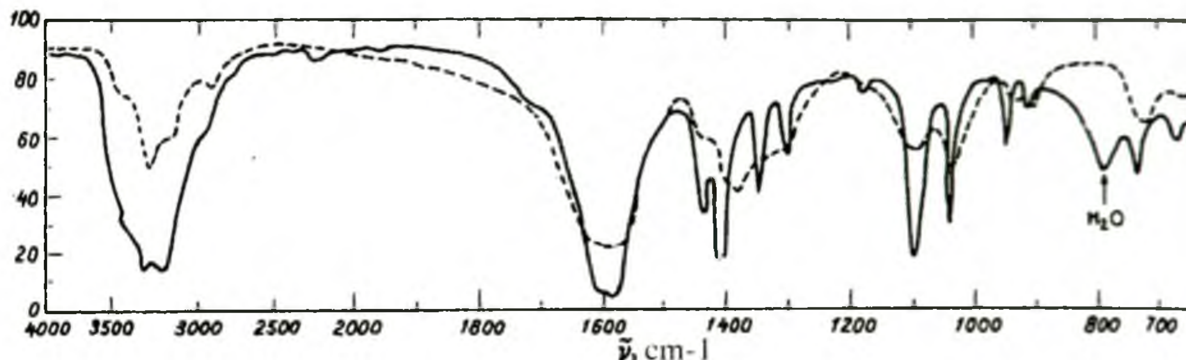


Trong khi natri axetat có cấu tạo I ở đó độ dài 2 liên kết CO là như nhau (1,27 A°), $Li(CH_3COO).2H_2O$ có cấu trúc II với độ dài liên kết CO là 1,33 và 1,22 A°. Ở hợp chất $Zn(CH_3COO)_2.2H_2O$ và $Na[UO_2(CH_3COO)_3]$ ion axetat thể hiện dung lượng phối trí 2 tức là có cấu trúc III. Các muối axetat khan như $Cr(CH_3COO)_3$, $Mn(CH_3COO)_3$ cũng có cấu trúc III. Cấu trúc cầu nối kiểu IV tìm thấy ở $Cr_2(CH_3COO)_4.2H_2O$, $Cu_2(CH_3COO)_4.2H_2O$, $Zn_4O(CH_3COO)_6$. Dù ở cấu trúc nào thì tần số dao động hóa trị của nhóm COO (ν_{COO}) cũng luôn nhỏ hơn $\nu_{C=O}$ trong axit chưa phân li. Tuy nhiên so với ν_{COO} ở ion axetat tự do (trong dung dịch) thì sự thay đổi của ν_{COO} đối xứng và ν_{COO} không đối xứng lại là khác nhau tùy thuộc vào chúng ở cấu trúc nào trong 4 cấu trúc đã nêu.

Các α-aminoaxit khi phối trí với kim loại thường thể hiện dung lượng phối trí 2. Chẳng hạn 2 ion glyxinat tạo với ion kim loại như Ni, Cd, Cu, Zn... các phức vuông phẳng dạng *trans*. Khi phân tích phổ hồng ngoại của các phức aminoaxit với kim loại cần phải thận trọng. Bởi vì sự hấp thụ của nhóm amino bị xen phủ với sự hấp thụ của nước kết tinh, còn tần số dao động hóa trị nhóm COO thì không những chịu ảnh hưởng của sự tạo phức mà còn chịu sự ảnh hưởng của liên kết hiđro giữa nhóm C=O với nhóm NH_2 của phân tử khác, hoặc với H_2O kết tinh, hoặc tương tác với ion kim loại của phân tử khác. Hơn thế nữa vân dao động hóa trị không đối xứng của nhóm COO và vân dao động biến dạng của nhóm NH_2 trong phức của aminoaxit cùng nằm ở vùng gần 1600 cm^{-1} càng làm khó khăn cho việc qui kết các vân hấp thụ. Những khó khăn trên có thể được khắc phục bằng cách đo phổ của các hợp chất đã đơteri hóa và của các hợp chất không chứa nước kết tinh. Ví dụ phổ của $[Ni(H_2NCH_2COO)_2].2H_2O$ và của sản phẩm loại hết nước kết tinh được trình bày ở hình 5.17.

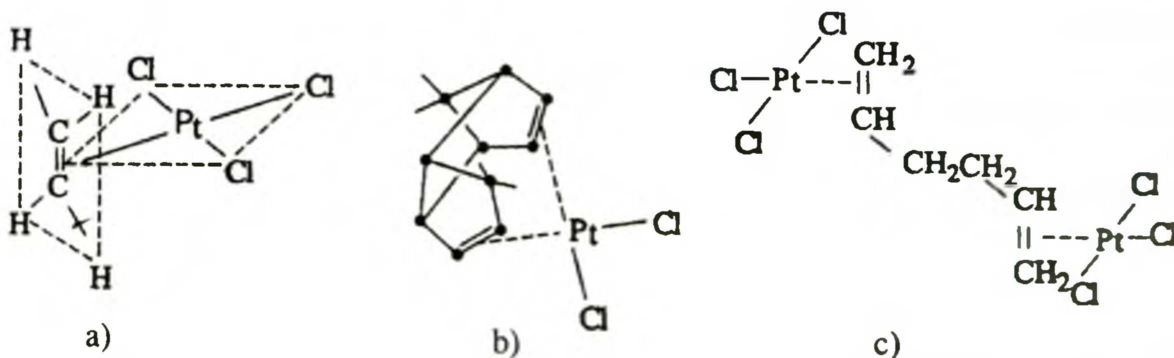
Hình 5.17 cho thấy: vân hấp thụ mạnh ở 3300 - 3500 cm^{-1} (đường nét liền) là tổ hợp của các vân dao động hoá trị ν_{OH} và ν_{NH}, vân mạnh ở 1600 cm^{-1} (đường nét liền) là tổ hợp của vân dao động hoá trị ν_{CO} với các vân dao động biến dạng kiểu 2 lưỡi

kéo δ_{HOH} và δ_{HNH}; vân trung bình ở 800 cm^{-1} là thể hiện của dao động biến dạng kiểu con lắc, xoắn, hoặc quạt của phân tử H_2O (hình 2.11).



Hình 5.17. Phổ IR của $[Ni(H_2NCH_2COO)_2].2H_2O$ (nét liền) và của phức đó đã loại nước (nét đứt).

Nhiều phản ứng quan trọng của anken như phản ứng đồng phân hóa, phản ứng hiđro hóa với xúc tác đồng thể, phản ứng trùng hợp điều hòa lập thể, phản ứng cacbonyl hóa, phản ứng oxi hóa etilen thành axetanđehit.. đều xảy ra qua giai đoạn tạo phức giữa anken với các ion kim loại chuyển tiếp, đặc biệt là các ion kim loại nhóm VIII. Vì thế các phức chất loại này rất được chú ý nghiên cứu. Trong số đó, phức chất của anken với platin được nghiên cứu sớm nhất. Ở propilen tần số dao động hóa trị của C=C là 1647 cm^{-1}. Khi tạo phức với Pt tần số đó giảm xuống còn 1504 cm^{-1}. Nhóm C=C trong etilen (cũng như ở các anken đối xứng khác) không hoạt động trên phổ hồng ngoại. Ở phức của etilen với platin, ví dụ $K[PtCl_3C_2H_4)].H_2O$, người ta không phát hiện được vân hấp thụ $\nu_{C=C}$. Điều đó cho thấy etilen phải phối trí đối xứng đối với Pt, tức là sự phối trí vẫn bảo toàn tính đối xứng của liên kết C=C. Trên cơ sở đó người ta đề nghị cho phức chất đó cấu trúc như hình 5.18a. Hai nối đôi ở một số đien cũng phối trí với Pt như ở hình 5.18b, norbonađien (C_7H_8) thể hiện dung lượng phối trí 2 với Pt(II) và Pd(II). Trên cơ sở phân tích phổ hồng ngoại người ta nhận thấy rằng 1,5-hexađien (C_6H_{10}) tạo thành phức vòng ở $[PtCl_2(C_6H_{10})]$, $[PtI_2(C_6H_{10})]$, $[PdCl_2(C_6H_{10})]$ nhưng lại tạo thành cầu nối ở các phức $K_2[Pt_2Cl_6(C_6H_{10})]$ (hình 5.18c).

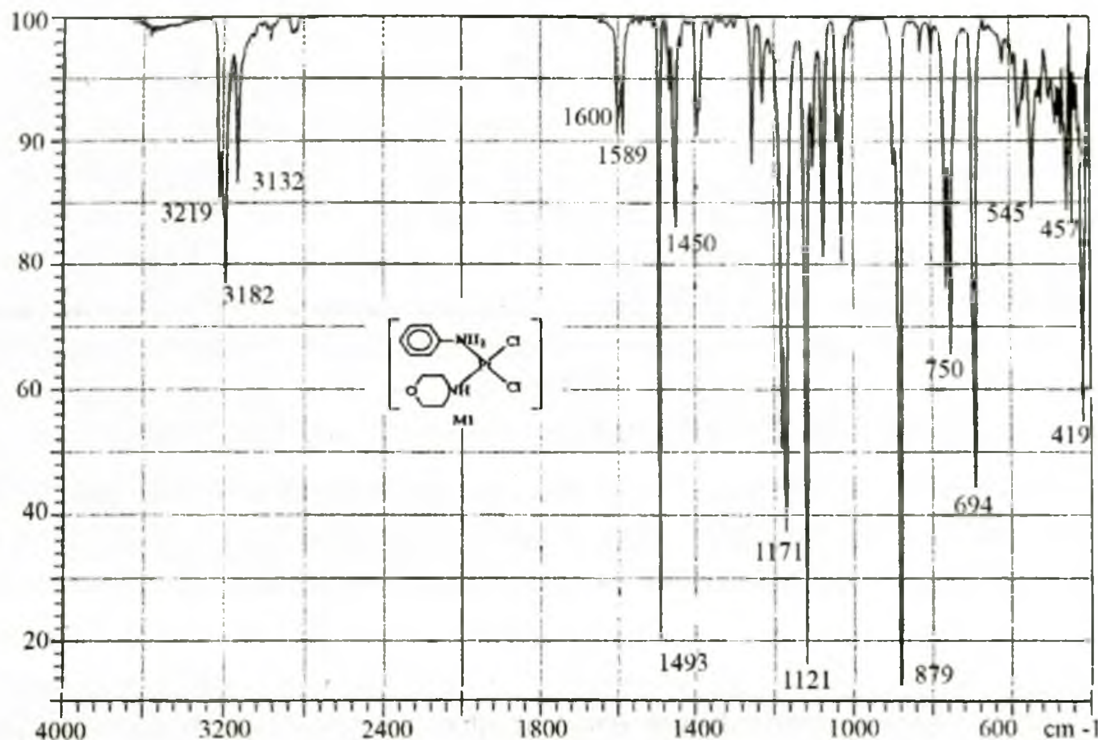


Hình 5.18. Một số kiểu phối trí của anken với platin.

5.5.2. Phổ dao động của dãy phức chất *cis*-điamin không thuần của Pt(II)

Khi nghiên cứu cấu trúc các phức chất người ta thường phối hợp phổ IR và phổ Raman. Chúng đều liên quan đến dao động của các nguyên tử trong phân tử, nên được gọi chung là phổ dao động.

Để làm ví dụ, ở hình 5.19 và 5.20 dẫn ra phổ IR và phổ Raman của 1 phức chất của Pt(II) chứa đồng thời amin béo (morpholin) và amin thơm (anilin).



Hình 5.19. Phổ IR của *cis*-[Pt(OC_4H_8NH)($C_6H_5NH_2$)Cl_2].

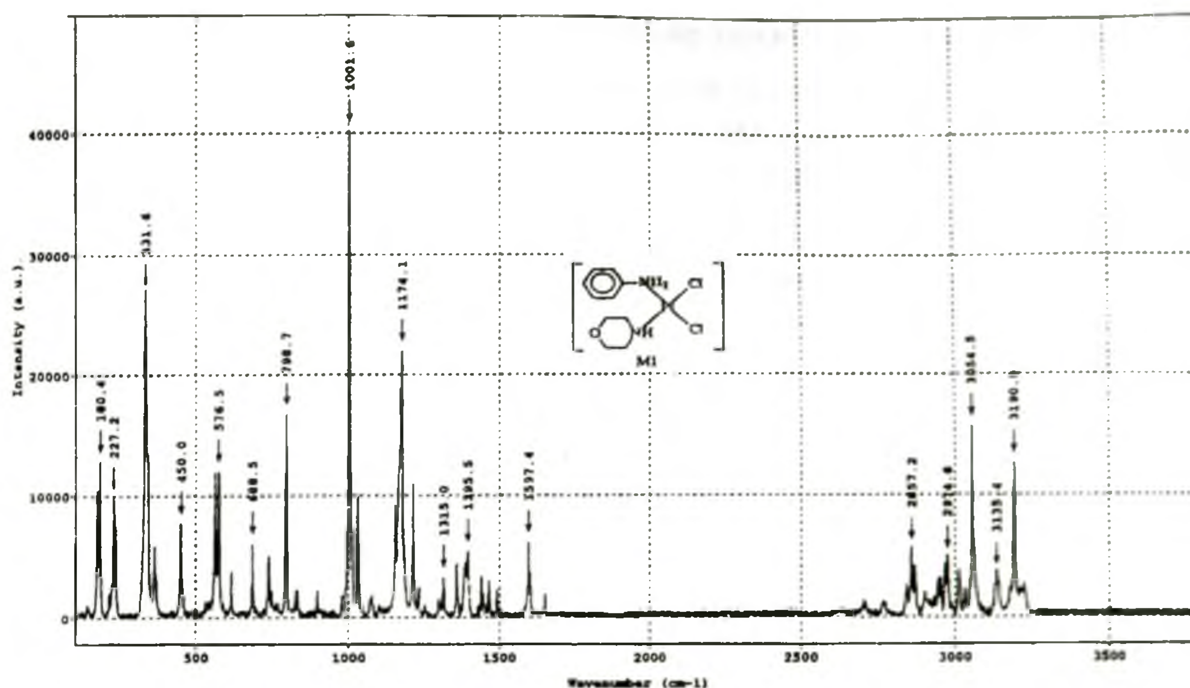
Khi so sánh phổ IR và Raman của các phức chất nghiên cứu [76, 89, 95, 96] chúng tôi nhận thấy những điểm nổi bật như sau:

1. Hầu hết các vân phổ hấp thụ trên phổ IR cũng đều xuất hiện trên phổ Raman với tần số sai khác nhau vài cm^{-1}.

2. Cường độ các vân hấp thụ trên phổ Raman thường biến đổi ngược nhau: vân có cường độ lớn trên phổ IR thì lại có cường độ nhỏ trên phổ Raman, những vân có cường độ yếu trên phổ IR thì lại mạnh trên phổ Raman. Chỉ có ít vân phổ có mặt trên phổ này nhưng không có mặt trên phổ kia.

3. Trên phổ Raman, các vân phổ ở vùng nhóm chức (4000 - 1500 cm^{-1}) thường có cường độ nhỏ hơn so với vân phổ ở vùng "vân ngón tay" (1500 - 100 cm^{-1}).

4. Ở vùng 500 - 100 cm^{-1}, phổ Raman cho những vân nhọn và mạnh mà ở phổ IR không có được.



Hình 5.20. Phổ Raman của *cis*-[$Pt(OC_4H_8NH)(C_6H_5NH_2)Cl_2$].

Nhận xét (1) có thể được lí giải như sau: phổ Raman cũng như phổ IR đều phản ánh chuyển động dao động - quay của phân tử. Sự khác chút ít về tần số có thể là do nguyên lí kích thích dao động trong 2 loại phổ khác nhau dẫn đến sự tổ hợp khác nhau giữa các lượng tử dao động và lượng tử quay. Mặt khác cũng không loại trừ khả năng do sai số khó tránh khi ghi phổ trên 2 loại máy khác nhau.

Sự khác nhau về cường độ vân phổ (các nhận xét (2), (3), (4)) được giải thích dựa vào các qui tắc chọn lọc ở 2 loại phổ đang xét (mục 5.2.3).

Trong thực tế, các dao động hóa trị của các liên kết phân cực OH, NH, C=O... thì có $\delta\mu/dr$ lớn, do đó trên phổ IR các vân đặc trưng của chúng có cường độ mạnh, còn trên phổ Raman thì có cường độ yếu hơn. Còn các liên kết không phân cực và các dao động biến dạng thì có khả năng làm thay đổi rất mạnh độ phân cực hóa α tức $d\alpha/dr$ lớn, do đó các vân phổ của chúng trên phổ Raman có cường độ lớn hơn so với vân phổ tương ứng trên phổ IR (nếu có). Ở vùng "vân ngón tay" (1500-100 cm^{-1}) thường có các vân hấp thụ đặc trưng cho các dao động biến dạng nên các vân phổ Raman ở vùng này hiển nhiên thường có cường độ lớn hơn so với các vân phổ vùng nhóm chức (4000 - 1500 cm^{-1}).

Trên cơ sở của sự tương đồng và bổ sung cho nhau giữa phổ IR và phổ Raman, đồng thời để tiện theo dõi, dưới đây chúng tôi sẽ phân tích đồng thời phổ IR và phổ Raman của các phức chất *cis*-điamin hỗn tạp của Pt(II) chứa morpholin, piperiđin và các amin khác theo 2 vùng: vùng nhóm chức (4000 - 1500 cm^{-1}) và vùng "vân ngón tay" dưới 1500 cm^{-1}.

Phổ IR của các chất nghiên cứu được ghi ở dạng viên nén với KBr trong vùng 400 - 4000 cm^{-1}, phổ Raman được ghi ở dạng mẫu rắn, với bức xạ kích thích 632,8 nm từ laser heli-neon thu phổ trong vùng 100 - 4000 cm^{-1}.

Phân tích vùng phổ 4000-1500 cm^{-1} của các phức chất nghiên cứu:

Các vân hấp thụ trong vùng 4000-1500 cm^{-1} của các phức chất chứa morpholin (Mor) được quy kết như ở bảng 5.18 và của các phức chất chứa piperiđin - ở bảng 5.19.

Hãy xuất phát từ phức chỉ chứa 1 phối tử hữu cơ, phức chất M0 (xem công thức ở bảng 5.18). Trên phổ của M0 có vân hấp thụ ở 3187 cm^{-1} với cường độ lớn trên phổ IR và cường độ nhỏ trên phổ Raman, đó là vân đặc trưng cho dao động hóa trị nhóm NH của morpholin. Tần số hấp thụ của vân này nhỏ hơn so với ν_{NH} ở amin tự do (3400 - 3300 cm^{-1}, bảng 5.5). Điều này đã thể hiện sự tạo phức của Pt(II) với morpholin qua nguyên tử nitơ (chứ không phải qua nguyên tử O) do đó đã làm yếu liên kết NH ở morpholin. Các vân có cường độ hấp thụ trung bình ở 2968 - 2869 cm^{-1} đặc trưng cho tần số dao động hóa trị của nhóm CH no ở morpholin (bảng 5.3). Theo bảng 5.5 dao động biến dạng nhóm NH (δ_{NH}) của amin bậc 2 có cường độ rất nhỏ do đó đã không thể hiện trên phổ của M0.

Khi so sánh phổ dao động của M0 với phổ của các phức chất M1 đến M10 chúng tôi nhận thấy có sự khác nhau cơ bản về số lượng vân phổ. Chẳng hạn ở M0 có khoảng 4 vân phổ còn M1 có đến khoảng 8 vân phổ trong cùng vùng nhóm chức. Sự khác nhau đó phản ánh sự khác nhau về thành phần cấu tạo giữa M0 và các phức chất kia. Chính sự có mặt của amin thơm trong các phức chất M1 ÷ M10 đã gây ra sự khác biệt đó.

Ở các phức chất M1, M2. M3, M4, M5, M6, M10 do có cả amin bậc hai (Mor) và amin thơm bậc nhất (Am=Ar-NH_2) nên lẽ ra phải có đến 3 vân hấp thụ đặc trưng cho dao động hóa trị của các nhóm NH trong vùng từ 3236 - 3092 cm^{-1} (2 vân cho -NH_2 và 1 vân cho -NH). Tuy nhiên có thể đã xảy ra sự xen lấp giữa các vân vốn có cường độ lớn này nên trên phổ của chúng đôi khi chỉ thể hiện 2 vân (M2, M3, M6). Ở phổ Raman của M6 chỉ có 1 vân, có lẽ là do các vân khác quá yếu nên không nhận thấy được.

Ở phổ dao động của M7, M8, M9 chỉ có 1 vân hấp thụ ở khoảng 3192 - 3168 cm^{-1} là dễ hiểu, vì trong thành phần cấu tạo của chúng chỉ có 1 nhóm NH duy nhất.

Ở phổ của các phức có chứa phối tử ArNH_2, một mặt có thêm các vân phổ của nhóm NH_2, mặt khác, quan trọng hơn là ở chỗ tần số của các dao động này đều nhỏ hơn ν_{NH} của amin tự do. Điều đó đã cho thấy sự phối trí giữa các amin thơm và Pt(II) thực hiện qua nhóm NH_2.

Bảng 5.18. Các vân hấp thụ chính trong vùng nhóm chức trên phổ IR và phổ Raman của các phức chất [Pt(Mor)(amin)Cl_2], (cm^{-1}, $\frac{IR}{Raman}$) [89, 97]

Kí hiệu	Công thức phức chất	ν_{NH}	ν_{CH} thơm	ν_{CH} no	δ_{NH_2}, $\nu_{C=C}$ thơm
M0	K[Pt(Mor)Cl_3	3187	-	2968, 2870	
		3187	-	2963, 2869	
M1	[Pt(Mor)($C_6H_5NH_2$)Cl_2]	3219, 3182, 3130	3026	2970, 2860	1601, 1589, 1493
		3222, 3191, 3135	3055	2975, 2857	1605, 1597, 1492
M2	[Pt(Mor)(*o*-$CH_3C_6H_4NH_2$)Cl_2]	3204, 3117	3045	2965, 2850	1610, 1589, 1497
		3210, 3130	3048	2975, 2857	1612, 1588, 1497
M3	[Pt(Mor)(*p*- $CH_3C_6H_4NH_2$)Cl_2]	3200, 3167, 3110	3040	2964, 2862	1603, 1585, 1506
		3207, 3167	3067	2966, 2865	1612, 1590, 1516
M4	[Pt(Mor)(*p*-$CH_3OC_6H_4NH_2$)Cl_2]	3231, 3175, 3142	3055	2949, 2833	1612, 1695, 1506
		3236, 3178, 3149	3060	2950, 2841	1618, 1600, 1570
M5	[Pt(Mor)(*p*-$C_2H_5OC_6H_4NH_2$) Cl_2]	3200, 3175, 3134	3060	2974, 2864	1610, 1595, 1506
		3217, 3177, 3138	3074	2972, 2867	1612, 1600, 1511
M6	[Pt(Mor)(α-$C_{10}H_7NH_2$)Cl_2]	3182, 3092	3060	2970, 2849	1610, 1510
		3187	3064	2977, 2850	1607, 1557, 1510
M7	[Pt(Mor)(C_5H_5N)Cl_2]	3182	3070	2966, 2858	1625, 1605, 1590
		3183	3075	2963, 2964	1617, 1607, 1574
M8	[Pt(Mor)(C_9H_7N)Cl_2]	3176	3050	2950, 2851	1605, 1588, 1507
		3168	3052	2950, 2854	1610, 1584, 1505
M9	[Pt(Mor)(8-OC_9H_6N)Cl]	3192	3065	2957, 2860	1600, 1581, 1506
		3185	3075	2958, 2867	1605, 1592, 1505
M10	[Pt(Mor)($C_6H_5(CH_2)_2NH_2$)Cl_2]	3232, 3200, 3163	3035	2960, 2865	1600, 1571, 1500
		3228, 3218, 3170	3045	2957, 2971	1612, 1950, 1505

Sự có mặt của các nhân thơm trong cầu phối trí của Pt(II) ở các phức M1 ÷ M10 được xác nhận bởi các vân cường độ yếu ở vùng 3075-3020 cm^{-1} đặc trưng cho dao động hóa trị của liên kết CH thơm (ν_{CH} thơm, bảng 5.3). Các vân này vốn có cường độ yếu nên dễ bị che lấp bởi các vân phổ mạnh hoặc trung bình ở khoảng 2960 - 2841 cm^{-1} đặc trưng cho dao động hóa trị của nhóm CH no có ở các amin thơm phối trí như *o*-toluidin, *p*-phenetidin...

Trong vùng 1620-1492 cm^{-1} có nhiều vân phổ cường độ từ yếu, trung bình đến mạnh được qui cho các dao động hóa trị C=C thơm và dao động biến dạng δ_{NH}. Tuy nhiên việc qui kết rạch ròi nguồn gốc của từng vân phổ là rất khó. Vì theo lí thuyết, dao động hóa trị của liên kết C=C trong vòng thơm benzen hoặc C=N trong dị vòng thơm thể hiện bởi 2, 3 vân phổ cường độ trung bình đến mạnh trong vùng 1600 - 1500 cm^{-1} (bảng 5.14). Nhưng cũng trong vùng này lại chứa vân đặc trưng cho dao động biến dạng kiểu 2 lưỡi kéo của nhóm NH_2 (δ_{NH}, bảng 5.5). Do đó khi mà trong phân tử phức chất có các nhóm này (C=C, C=N thơm và –NH) thì dễ xảy ra sự xen lẫn các vân phổ với nhau làm cho việc qui kết không còn đơn giản nữa. Ở các phức chất điamin có amin thơm trong thành phần thì trên vùng phổ từ 1620-1500 cm^{-1} có nhiều vân. Trong đó vân ở khoảng 1615 - 1600 cm^{-1} bị tù và có nhiều đỉnh nhỏ chứng tỏ đã có sự xen lẫn giữa các vân phổ $\nu_{C=C}$ $\nu_{C=N}$ và δ_{NH}.

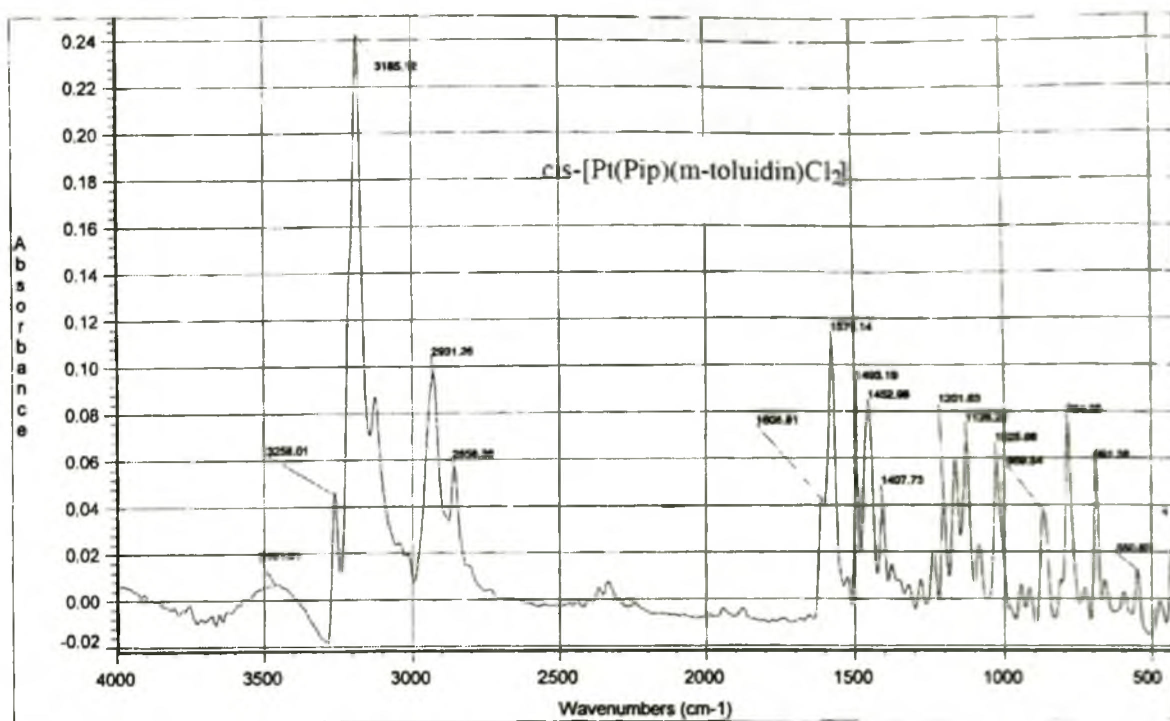
Ở phức chất M9 không có dấu hiệu vân đặc trưng dao động hóa trị nhóm OH chứng tỏ phối tử 8-HOC_9H_6N đã mất hydro ở nhóm OH khi tham gia tạo phức.

Phổ IR và phổ Raman của *cis*-[Pt($C_5H_{10}NH$)(*m*-$CH_3C_6H_4NH_2$)Cl_2] đại diện cho dãy phức chất *cis*-[Pt(Pip)(*amin*)Cl_2] (với Pip = piperiđin) được dẫn ra ở hình 5.21 và 5.22. Do sự tương đồng về cấu tạo giữa dãy *cis*-[Pt(Pip)(*amin*)Cl_2] với dãy *cis*-[Pt(Mor)(*amin*)Cl_2] nên sự phân tích phổ của 2 dãy cũng tương tự nhau. Kết quả phân tích phổ dao động của dãy phức chất chứa piperiđin được trình bày ở bảng 5.19.

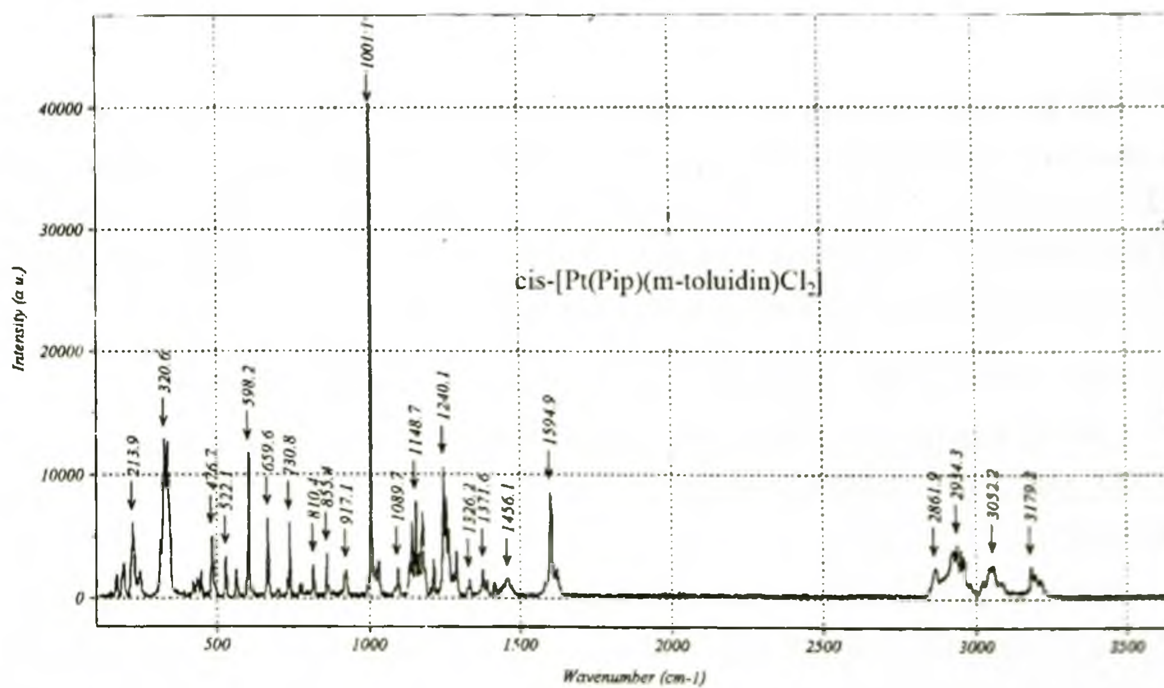
Phân tích vùng phổ dưới 1500 cm^{-1} của các phức chất nghiên cứu:

Các vân hấp thụ chính trong vùng dưới 1500 cm^{-1} được liệt kê ở bảng 5.20 (đối với dãy phức chất chứa morpholin) và bảng 5.21 (đối với dãy phức chất chứa piperiđin).

Trên phổ của các phức chất nghiên cứu đều xuất hiện 1 hoặc 2 vân cường độ trung bình ở phổ IR hoặc yếu ở phổ Raman. Nhìn chung tần số của dao động này biến đổi trong khoảng tương đối hẹp, từ 1458 - 1423 cm^{-1} (bảng 5.20). Đó là dao động biến dạng của nhóm CH_2 ở vòng morpholin và piperiđin.



Hình 5.21. Phổ IR của $[Pt(C_5H_{10}NH)(m\text{-}CH_3C_6H_4NH_2)Cl_2]$.



Hình 5.22. Phổ Raman của $[Pt(C_5H_{10}NH)(m\text{-}CH_3C_6H_4NH_2)Cl_2]$.

Bảng 5.19. Các vân hấp thụ chính trong vùng nhóm chức trên phổ IR và phổ Raman của các phức chất chứa piperiđin, ($\frac{IR}{Raman}$, cm^{-1}) [88, 96, 98]

Kí hiệu	Công thức phức chất	ν_{NH}	ν_{CH} (thơm)	ν_{CH} (no)	δ_{NH}, $\nu_{C=C}$ (thơm)
P0	$K[Pt(Pip)Cl_3$	3167	-	2939, 2855	1600 (δ_{NH})
		3173	-	2939, 2850	-
P1	$[Pt(Pip)(C_6H_5NH_2)Cl_2]$	3250, 3207, 3086	3050	2939, 2856	1601, 1494
		3269, 3211, 3129	3060	2964, 2858	1600, 1493, 1501
P2	$[Pt(Pip)(o\text{-}CH_3C_6H_4NH_2)Cl_2]$	3225, 3174, 3108	3030	2937, 2858	1601, 1568, 1501
		3240, 3174, 3110	3065	2937, 2860	1613, 1590, 1500
P3	$[Pt(Pip)(p\text{-}CH_3C_6H_4NH_2)Cl_2]$	3220, 3200, 3131	3040	2938, 2851	1615, 1602, 1514
		3220, 3198, 3135	3042	2960, 2856	1613, 1590, 1510
P4	$[Pt(Pip)(p\text{-}CH_3OC_6H_4NH_2)Cl_2]$	3240, 3198, 3135	3060	2942, 2864	1615, 1600, 1514
		3245, 3201, 3144	3076	2924, 2864	1610, 1600, 1510
P5	$[Pt(Pip)(p\text{-}C_2H_5OC_6H_4NH_2)]$	3178, 3155	3061	2934, 2862	1612, 1600, 1554
		3182, 3154	3071	2954, 2858	1616, 1604, 1561
P6	$[Pt(Pip)(\alpha\text{-}C_{10}H_7NH_2)Cl_2]$	3211, 3182	3076	2954, 2858	1612, 1600, 1512
		3220	3071	2955, 2858	1600, 1580, 1515
P7	$[Pt(Pip)(C_5H_5N)Cl_2]$	3187	3059	2945, 2858	1615, 1608
		3197	3077	2945, 2868	1607, 1580
P8	$[Pt(Pip)(C_9H_7N)Cl_2]$	3178	3072	2945, 2849	1620, 1589, 1508
		3184	3055	2950, 2850	1618, 1586, 1505
P9	$[Pt(Pip)(8\text{-}OC_9H_6N)Cl]$	3275, 3180	3031	2945, 2858	1564
		3282, 3188	3059	2852, 2857	1603, 1584, 1568
P10	$[Pt(Pip)(C_6H_5(CH_2)_2NH_2)Cl_2]$	3233, 3155, 3127	3027	2932, 2858	1605, 1581, 1500
		3230, 3157, 3128	3053	2931, 2860	1605, 1585, 1500

Bảng 5.20. Các vân hấp thụ chính trong vùng dưới 1500 cm^{-1} trên phổ IR và phổ Raman của các phức chất chứa morpholin (cm^{-1})

Kí hiệu	Công thức phức chất	IR / Raman				Raman		
		δ_{CH_2} no	ν_{C-C}, ν_{C-O} vòng no	γ_{CH} thơm	ν_{Pt-N}	ν_{PtCl}	δ_{NPtN}, δ_{NPtCl}	δ_{PtCl_2}
M0	$K[Pt(Mor)Cl_3$	1451	1216, 1010	-	450			
		1452	1193, 1013	-	450	326	223	193
M1	$[Pt(Mor)(C_6H_5NH_2)Cl_2]$	1450	1171, 1030	819	570, 457			
		1441	1174, 1002	829	576, 450	331	227	180
M2	$[Pt(Mor)(o\text{-}MeC_6H_4NH_2)Cl_2]$	1454	1178, 1028	881	538, 486		265	
		1456	1157, 1043	881	521, 483	325	212	180
M3	$[Pt(Mor)(p\text{-}MeC_6H_4NH_2)Cl_2]$	1450	1190, 1029	814	567, 455		268	
		1451	1179, 1015	827	569, 447	324	216	180
M4	$[Pt(Mor)(p\text{-}MeOC_6H_4NH_2)Cl_2]$	1447	1176, 1030	839	532, 502		240	
		1447	1170, 1009	830	564, 500	334	214	174
M5	$[Pt(Mor)(p\text{-}EtOC_6H_4NH_2)Cl_2]$	1450	1176, 1041	839	548, 503		245	
		1447	1171, 1012	823	568, 500	331	217	173
M6	$[Pt(Mor)(\alpha\text{-}C_{10}H_7NH_2)Cl_2]$	1447	1227, 1072	881	500, 476		257	
		1459	1210, 1079	874	502, 479	329	227	165
M7	$[Pt(Mor)(C_5H_5N)Cl_2]$	1452	1207, 1031	838	536, 462		260	
		1466	1211, 1021	838	535, 450	335	208	161
M8	$[Pt(Mor)(C_9H_7N)Cl_2]$	1454	1130, 1010	782	513, 480		265	
		1459	1142, 1015	785	521, 481	327	224	174
M9	$[Pt(Mor)(8\text{-}OC_9H_6N)Cl]$	1470	1111, 1036	754	537, 490 ν_{PtO} **590**	328	245 222	-
		1471	1137, 1011	755	536, 505 ν_{PtO} **595**			
M10	$[Pt(Mor)(C_6H_5(CH_2)_2NH_2)Cl_2]$	1444	1116, 1005	750	550, 491		276	
		1454	1133, 1008	755	559, 492	328	232	190

Dao động hóa trị liên kết đơn C–C (ν_{C-C}) trên phổ IR của các hợp chất hữu cơ thường không đặc trưng, tần số thay đổi do tương tác dao động mạnh của mạch cacbon. Tuy nhiên đối với các vòng no thì ở phổ Raman vân ν_{C-C} thường biểu hiện bởi các vân từ trung bình đến mạnh ở khoảng 1290-1150 cm^{-1} [65]. Ở các phức chất mà chúng tôi nghiên cứu phối tử thứ nhất là morpholin hoặc piperiđin đều chứa vòng no. Dao động hóa trị của liên kết đơn C–C và C–O được thể hiện bởi một vài vân phổ cũng có cường độ trung bình đến mạnh ở vùng 1232-1000 cm^{-1}. Trên bảng 5.20 chỉ nêu 2 vân điển hình có cường độ mạnh. Các vân còn lại trong vùng này có thể kể đến sự góp mặt của ν_{C-O} (trong phức chứa morpholin) hoặc ν_{C-N} (trong phức chất chứa piperiđin hoặc cả morpholin).

Dao động biến dạng ngoài mặt phẳng của nhóm CH thơm (γ_{CH} thơm) thể hiện trong vùng 900 - 671 cm^{-1} (bảng 5.14). Trong vùng này trên phổ IR và Raman của tất

cả các phức chất nghiên cứu đều có vài vân có cường độ từ trung bình đến khá mạnh thường xuất hiện ở khoảng 881 - 750 cm^{-1} (bảng 5.20, 5.21 và hình 5.19 đến 5.22).

Nếu như ở phổ IR của các phức chất nghiên cứu cường độ các vân hấp thụ ở vùng 600 - 400 cm^{-1} thường nhỏ, đôi khi lại tù vì vậy khó xác định vân dao động hoá trị ν_{Pt-N}, thì ngược lại ở phổ Raman vùng này lại cho những vân mảnh, có cường độ trung bình hoặc mạnh rất dễ xác định (hình 5.19 đến 5.22). Phổ Raman của các chất M0, P0 xuất hiện 1 vân, còn ở các phức chất M1 ÷ M10, P1 ÷ P10 thì có 2 vân có cường độ trung bình ở vùng 587 - 429 cm^{-1} ứng với dao động hóa trị của liên kết Pt-N (ν_{Pt-N}). Sự khác biệt đó đã phản ánh sự phối trí của chỉ 1 amin với Pt(II) trong phức M0, P0 khác với sự phối trí của 2 amin với Pt(II) trong các chất còn lại. Riêng đối với M9, P9 ngoài 2 vân thể hiện dao động hóa trị của liên kết Pt-N (giữa platin với 2 amin), còn có 1 vân cường độ trung bình ở khoảng 595 cm^{-1} thể hiện sự tạo liên kết phối trí giữa oxi của phối tử 8-hydroxy quinolin với Pt(II) (bảng 5.20).

Bảng 5.21. Các vân hấp thụ chính trong vùng dưới 1500 cm^{-1} trên phổ IR và phổ Raman của các phức chất chứa piperiđin (cm^{-1}, $\frac{IR}{Raman}$)

Kí hiệu	Công thức phức chất	δ_{CH_2} no	ν_{C-C}, ν_{C-N} vòng no	γ_{CH} thơm	ν_{Pt-N}	ν_{Pt-Cl}	δ_{NPtN}, δ_{NPtCl}	δ_{PtCl_2}
P0	$K[Pt(Pip)Cl_3$	1446	1206, 1024	-	434	-	-	-
		1448	1208, 1029	-	436	325	211	187
P1	$[Pt(Pip)(C_6H_5NH_2)Cl_2]$	1446	1200, 1025	801	570, 442	-	-	-
		1451	1209, 1005	803	570, 445	327	229	168
P2	$[Pt(Pip)(o\text{-}CH_3C_6H_4NH_2)Cl_2]$	1450	1179, 1032	807	524, 438	-	-	-
		1450	1179, 1032	811	524, 439	331	212	180
P3	$[Pt(Pip)(p\text{-}CH_3C_6H_4NH_2)Cl_2]$	1464	1172, 1010	816	570, 494	-	-	-
		1450-	1166, 1018	813	565, 490	327	210	175
P4	$[Pt(Pip)(p\text{-}H_3OC_6H_4NH_2)Cl_2]$	1445	1179, 1041	820	560, 499	-	-	-
		1443	1153, 1021	822	558, 494	335	210	168
P5	$[Pt(Pip)(p\text{-}C_2H_5OC_6H_4NH_2)]$	1450	1201, 1024	824	551, 502	-	-	-
		1447	1202, 1024	823	582, 499	337	214	184
P6	$[Pt(Pip)(\alpha\text{-}C_{10}H_7NH_2)Cl_2]$	1456	1170, 1014	877	490, 442	-	-	-
		1458	1153, 1014	876	509, 450	318	225	171
P7	$[Pt(Pip)(C_5H_5N)Cl_2]$	1452	1212, 1027	870	490, 466	-	-	-
		1423	1207, 1022	861	497, 470	326	208	179
P8	$[Pt(Pip)(C_9H_7N)Cl_2]$	1456	1126, 1028	777	534, 513	-	-	-
		1437	1133, 1015	787	536, 518	326	218	155
P9	$[Pt(Pip)(8\text{-}OC_9H_6N)Cl]$	1454	1205, 1024	808	475, 440	-	-	-
		1447	1205, 1002	808	482, 436	324	205	178
P10	$[Pt(Pip)(C_6H_5(CH_2)_2NH_2)Cl_2]$	1454	1221, 1005	860	551, 492	-	-	-
		1452	1224, 1002	860	551, 493	321	212	183

Vùng dưới 400 cm^{-1}: Đối với các hợp chất trong bảng 5.20, 5.21, vùng này chỉ có trên phổ Raman, vì máy phổ IR không ghi được. Để có thêm cơ sở phân tích kĩ vùng tần số thấp này, ngoài các hợp chất ở các bảng 5.20, 5.21 chúng tôi còn ghi phổ Raman của một số hợp chất có liên quan mà công thức được ghi ở bảng 5.22 với C_9H_7N là quinolin [95].

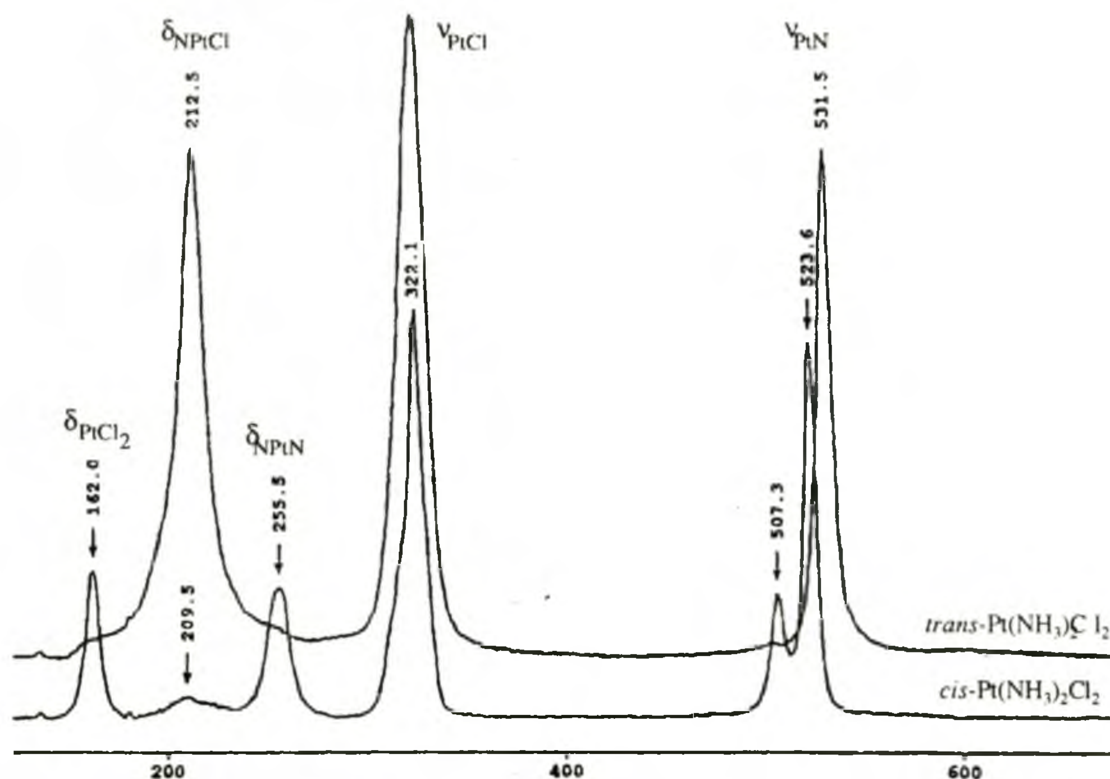
Bảng 5.22. Các vân chính trên phổ Raman của các phức chất liên quan (cm^{-1}) (m: cường độ mạnh, tb: trung bình, y: yếu)

Công thức	ν_{NH}	ν_{CH} (thơm)	$\nu_{C=N}$, $\nu_{C=C}$ (nhân thơm)	ν_{PtN}	ν_{PtCl}	δ_{NPtN}, δ_{NPtCl}	δ_{PtCl_2}
$K_2[PtCl_4]$	-	-	-	-	327 304	-	195, tb
cis-$[Pt(NH_3)_2Cl_2]$	3309 3212	-	-	525, m 510, y	324, m	257, m 210	163, m
trans-$[Pt(NH_3)_2Cl_2]$	3213 3226	-	-	532, m	322, m	212, m	-
cis-$[Pt(C_9H_7N)_2Cl_2]$	-	3070 3058	1615, 1584, 1509	533, m 523, m	332, m	254, y 205	163, m
trans-$[Pt(C_9H_7N)_2Cl_2]$	-	3068 3061	1620, 1586, 1508	533, m 520, m	331, m	237, y	-

Ion phức $[PtCl_4]^{2-}$ có cấu hình vuông phẳng thuộc nhóm đối xứng D_{4h}. Kết quả phân tích dao động cơ bản cho thấy có 3 dao động đối xứng qua tâm là hoạt động được trên phổ Raman. Đó là các dao động hóa trị đối xứng ν^{s}_{PtCl} (4 liên kết Pt-Cl dao động như nhau) ở 304 cm^{-1} (bảng 5.22), dao động hóa trị không đối xứng ν^{as}_{PtCl} (2 cặp liên kết Pt-Cl ở vị trí *trans* dao động khác nhau) ở 327 cm^{-1}. Dao động biến dạng phẳng (đối xứng qua tâm) kí hiệu là δ_{PtCl_2} ở 195 cm^{-1} (dao động biến dạng có tần số thấp hơn dao động hóa trị). Khi đưa 2 phân tử amin vào cầu phối trí, ở các đồng phân *cis* và *trans* đều xuất hiện các dao động biến dạng phẳng kí hiệu là δ_{NPtN} và δ_{NPtCl}. Ngoài ra ở đồng phân *cis* thì vì phân tử không còn tâm đối xứng nữa nên xuất hiện thêm 1 dao động biến dạng phẳng ở 163 cm^{-1} kí hiệu là δ_{PtCl_2} (bảng 5.22).

Sự khác nhau cơ bản ở phổ của 2 cặp đồng phân *cis* và *trans* đã xét là ở chỗ các đồng phân *cis* có vân hấp thụ ở khoảng 163 - 161 cm^{-1} còn đồng phân *trans* thì không có (hình 5.23). Đó là vân đặc trưng cho dao động biến dạng kiểu 2 lưỡi kéo của nhóm $PtCl_2$ (2 nguyên tử clo ở vị trí *cis* với nhau). Ở vùng phổ từ 400 - 100 cm^{-1} của các phức chất điclorođiamin $[Pt(Pip)(Am)Cl_2]$, $[Pt(Mor)(Am)(Cl_2]$ mà chúng tôi nghiên cứu thường thấy có 3 vân. Vân thứ nhất cường độ lớn ở khoảng 335 - 320 cm^{-1} có thể tách thành 2 hoặc 3 đỉnh gần nhau đó là dao động hóa trị của liên kết PtCl. Vân tiếp theo ở khoảng 280-200 cm^{-1} với cường độ bé hơn là của dao động biến dạng phẳng δ_{NPtN} và δ_{NPtCl} trong cầu phối trí vuông phẳng của Pt(II). Còn vân hấp thụ trung

bình ở khoảng 193-155 cm^{-1} được qui cho dao động biến dạng kiểu 2 lưỡi kéo của nhóm $PtCl_2$ (δ_{PtCl_2}) chỉ có ở các phức chất mà 2 phối tử Cl ở vị trí *cis* với nhau. Như vậy, chính sự có mặt của vân phổ này đã là dấu hiệu quan trọng để xác định cấu hình *cis* của các phức chất nghiên cứu.

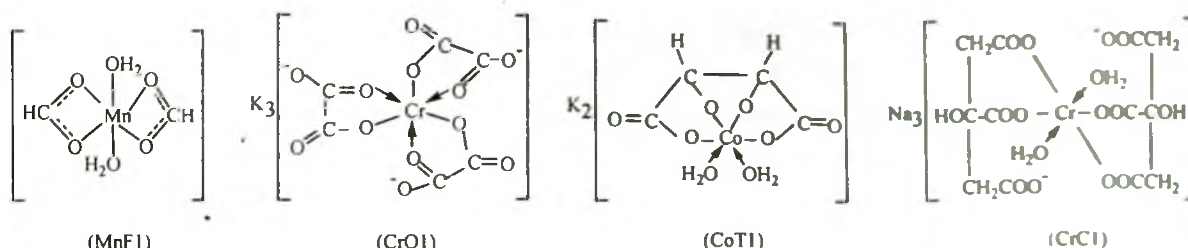


Hình 5.23. So sánh phổ Raman của *cis*-$[PtCl_2(NH_3)_2]$ và của *trans*-$[PtCl_2(NH_3)_2]$.

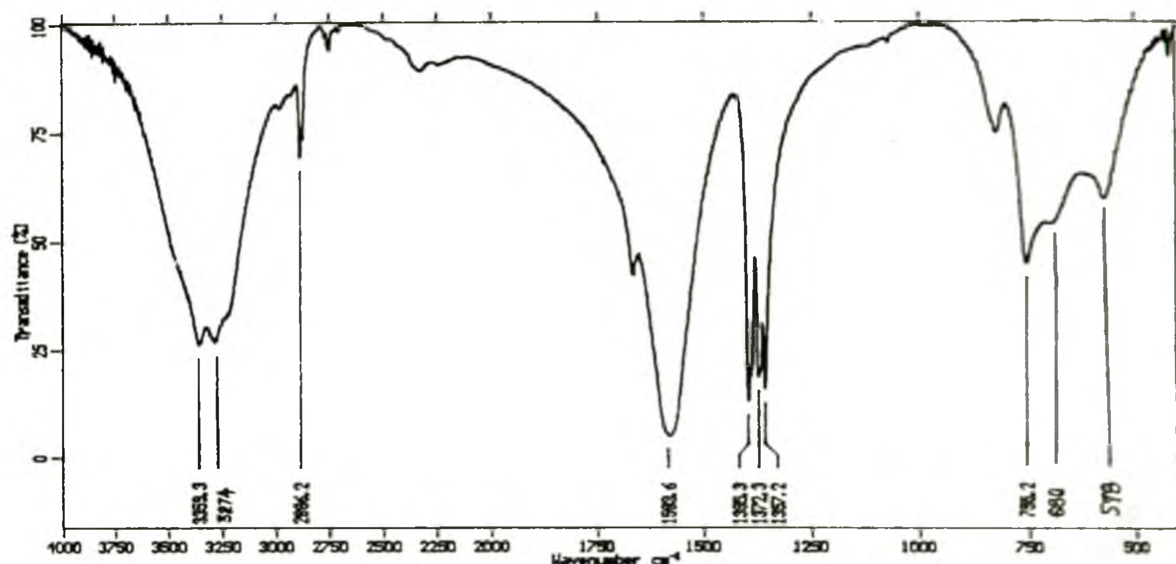
5.5.3. Phân tích phổ hồng ngoại của phức chất kim loại chuyển tiếp với axit cacboxylic

Phổ hấp thụ hồng ngoại của các phức chất được đo dưới dạng viên nén với KBr trên máy FTIR 8001 SHIMADZU và máy BRUKER - IFS48. Các vân chính trên phổ hấp thụ hồng ngoại của các phức chất fomiat, oxalat, tatrat và xitrat mà chúng tôi nghiên cứu [101, 102, 103, 104] được ghi ở bảng 5.23. Phối hợp kết quả phân tích phổ hồng ngoại với kết quả phân tích phổ tử ngoại-khả kiến (mục 4.3 và 4.4), phân tích nguyên tố, phân tích nhiệt, đo độ dẫn điện phân tử chúng tôi đã xác định được công thức cấu tạo của các phức chất ghi ở bảng 5.23, một số ví dụ được dẫn ra ở hình 5.24.

Phổ của các đại diện phức fomiat, phức oxalat, phức tatrat và phức xitrat được trình bày ở các hình 5.25 - 5.28. Số lượng vân hấp thụ và sự phức tạp của phổ tăng theo mức độ phức tạp của phối tử (xem công thức các axit cacboxylic đã dùng ở mục 4.4.2).



Hình 5.24. Cấu tạo một số phức chất cacboxylat Mn, Cr, Co.

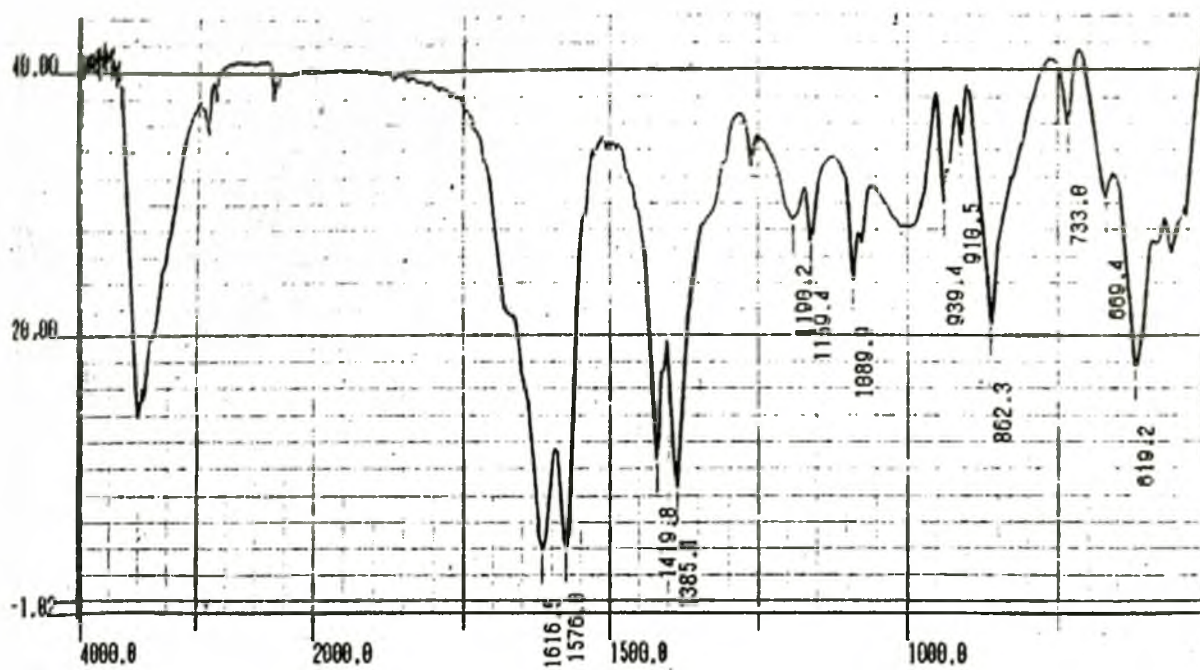


Hình 5.25. Phổ IR của phức $[Mn(HCOO)_2(H_2O)_2]$, (MnF1).

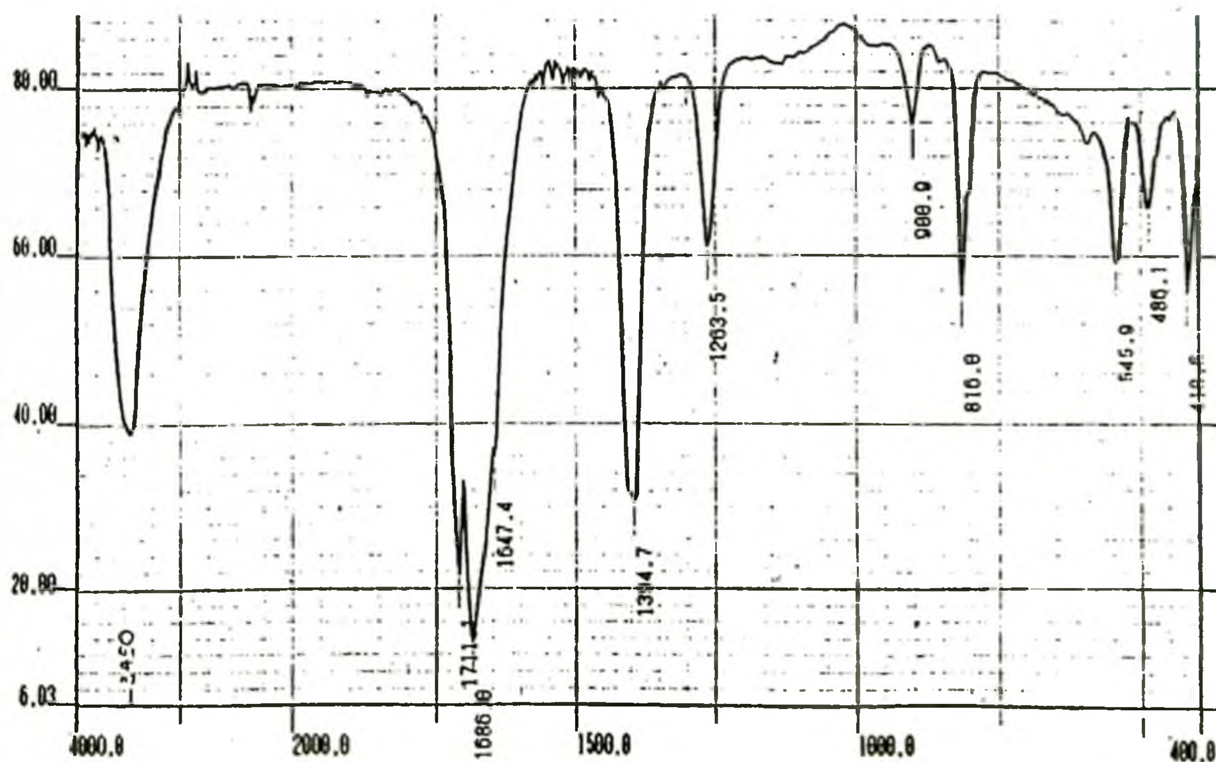
Phổ của phức chất fomat là đơn giản nhất (hình 5.25), nó gồm 5 hoặc 6 vân hấp thụ. Phổ của các oxalat gồm 7 hoặc 8 vân hấp thụ (hình 5.26). Phổ của các phức chất tactrat và nhất là các phức chất xitrat tỏ ra phức tạp hơn nhiều, thường có hàng chục vân (hình 5.26, 5.28). Điều này là dễ hiểu bởi vì ion fomat là ion đơn giản nhất ($HCOO^-$), ion oxalat cũng chỉ có 2 nhóm COO^- liên kết với nhau ($^-OOC–COO^-$), còn ở các gốc tactrat và xitrat thì số nguyên tử trong gốc tăng lên nhiều nên số dao động cơ bản cũng tăng theo qui tắc 3 N - 6.

Trên phổ của tất cả các phức chất nghiên cứu ở vùng trên 3200 cm^{-1} đều có các vân hấp thụ mạnh. Vân này thường rất tù, đôi khi tách thành hai, ba đỉnh. Đó là vân dao động hóa trị của nhóm OH (ν_{OH}) của ancol, OH của axit, của nhóm OH tham gia liên kết hiđro hoặc tạo phức, của nước kết tinh hoặc nước phối trí.

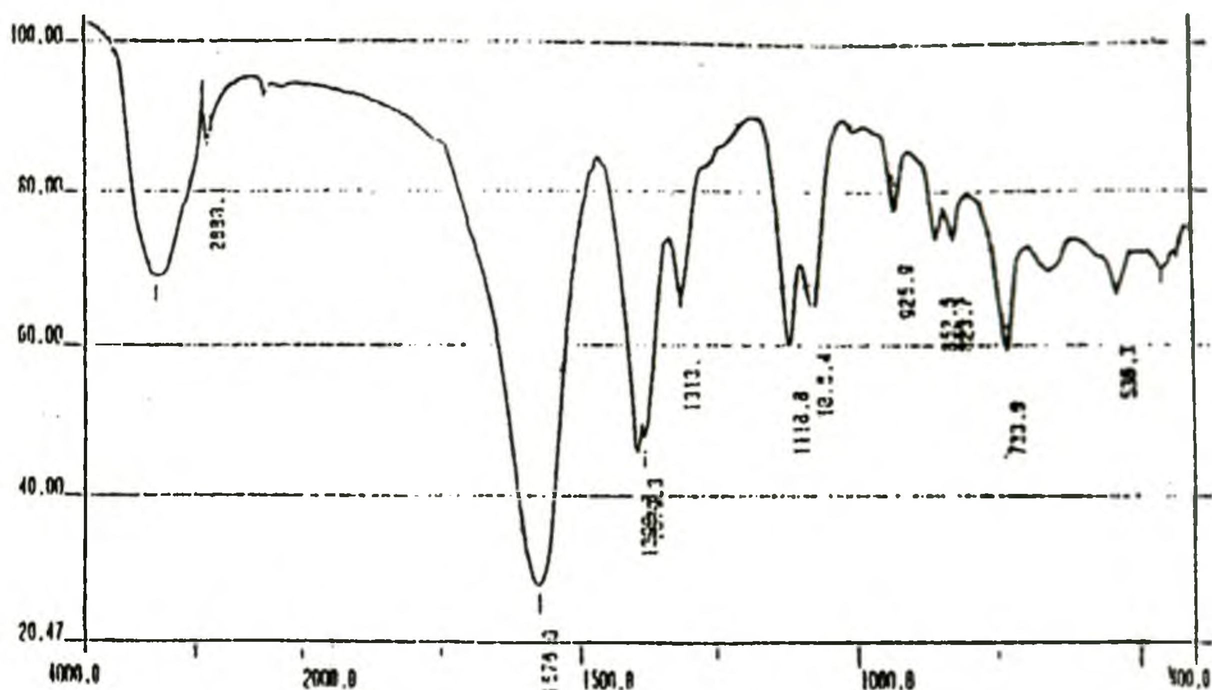
Ở các phức chất tactrat, xitrat và fomat có xuất hiện các vân hấp thụ với cường độ nhỏ ở khoảng 2850 - 3000 cm^{-1}. Ở tất cả các phức chất oxalat không thấy xuất hiện vân này. Rõ ràng các vân đó là do dao động hoá trị của nhóm C–H (ν_{C-H}) ở các phối tử có liên kết C–H.



Hình 5.26. Phổ IR của phức $Na_3[Cr(C_6H_5O_7)_2(H_2O)_2].2H_2O$, (CrC1).



Hình 5.27. Phổ IR của phức $K_3[Cr(C_2O_4)_3].2,5H_2O$, (CrO1).



Hình 5.28. Phổ IR của phức $K_2[Co(C_4H_2O_6)(H_2O)_2].2H_2O$, (CoT1).

Bảng 5.23. Các vân hấp thụ chính trên phổ IR của phức fomiat, oxalat, tatrat và xitrat [101, 102, 103]

Kí hiệu	Công thức phân tử	ν_{O-H}	ν_{C-H}	$\nu^{kdx}_{COO^-}$	$\nu^{dx}_{COO^-}$	ν_{C-O}, ν_{C-C}	ν_{M-O}
CrF1	$[Cr(HCOO)_3(H_2O)].1/3H_2O$	3390 187	2905	1653	1374	766	478 651
MnF1	$[Mn(HCOO)_2(H_2O)_2]$	3359 3274	2886	1584	1395	755	680 578
FeF1	$[Fe(HCOO)_3(H_2O)].1/3H_2O$	3400 3200	2882	1611	1366	760	610 550
CoF1	$[Co(HCOO)_2(H_2O)_2]$	3300 3214	2893	1577	1397	763	574
NiF1	$[Ni(HCOO)_2(H_2O)_2]$	3350 3277	2880	1577	1380	772	563
CrO1	$K_3[Cr(C_2O_4)_3].2,5H_2O$	3450		1686	1395	816, 1264	546, 486 419
MnO1	$K_8[Mn_2(C_2O_4)_7].5H_2O$	3440		1686	1381	810 1260	535, 490 405

Bảng 5.23. (*tiếp theo*)

Kí hiêu	Công thức phân tử	ν_{O-H}	ν_{C-H}	$\nu^{kdx}_{COO^-}$	$\nu^{dx}_{COO^-}$	ν_{C-O}, ν_{C-C}	ν_{M-O}
FeO1	$K_3[Fe(C_2O_4)_3].3H_2O$	3450		1680	1391	802, 1266 1250	534 480
CrT1	$H[Cr(C_4H_4O_6)(H_2O)_4].2H_2O$	3400	2363	1600 1580	1435	1310, 1129 1080	470 430
FeO1	$K[Mn(C_4H_4O_6)_2]$	3330	2975 2923	1607	1416	1304, 1266 1215, 1084	571 484
FeT1	$Na[Fe(C_4H_2O_6)(H_2O)_2]$	3450	2934	1640 1570	1370 1320	1123 1069	554 419
FeT2	$K_2[(C_4H_3O_6)Fe(C_4H_4O_6)]$	3319	2880 2900	1620	1400	1306, 1265 1136, 1068	575 486
FeT3	$H[Fe(C_4H_4O_6)(OH)]$	3450	2850 2900	1600	1404	1128 1065	560 540
FeT4	$[Fe(C_4H_4O)_6(OH)]$	3480	2960	1549	1401	1298, 1277 1121, 1082	569 475
CoT1	$K_2[Co(C_4H_2O_6)(H_2O)_2].2H_2O$	3400	2880	1576	1391 1379	1119 1076	536 460
CrC1	$Na_3[Cr(C_6H_5O_7)_2(H_2O)_2].2H_2O$	3500	2880	1617 1576	1420 1385	1190, 1159 1090	550 420
MnC1	$Na[Mn(C_6H_4O_7)(H_2O)_2]$	3455 3250	2980 2960	1593	1420 1390	1306,1283 1080	548 415
FeC1	$Na[Fe_2(C_6H_7O_7)(C_6H_6O_7)(OH)_2]$	3255	3000	1600	1430 1370	1300, 1252 1084	600 550
CoC1	$Na_4[Co(C_6H_5O_7)_2]$	3400 3000	2800	1626 1562	1431 1385	1304, 1275 1086	632 522
CoC2	$Na_4[Co(C_6H_5O_7)_2(H_2O)_2].2H_2O$	3453 3272	2900	1600	1419 1391	1246, 1088 1061	619 546
CoC3	$Na_2[Co(C_6H_4O_7)(H_2O)_2]$	3450 3400	2900	1604	1420 1401	1297, 1260 1078	598 520
CoC4	$Na[Co(C_6H_5O_7)(H_2O)_2]$	3450 3400	2900	1603 1559	1430 1399	1296, 1241 1091	660 548
CoC5	$Na_4[Co(C_6H_5O_7)_2(H_2O)_2].H_2O$	3450 3360	2890	1591	1417 1387	1304, 1282 1080,	596 547
CoC6	$Na[Co(C_6H_5O_7)(H_2O)_2].2H_2O$	3462 3240	2940	1628 1581	1427 1359	1280, 1265 1064	630 533

Theo bảng 5.11 dao động hóa trị $\nu_{C=O}$ của cacboxyl (-COOH) ở các axit luôn là các vân mạnh, thường xuất hiện ở khoảng 1750 ÷ 1728 cm^{-1}. Trên phổ hấp thụ hồng ngoại của hầu hết các phức chất mà chúng tôi tổng hợp được, không còn vân hấp thụ ở tần số đó, mà xuất hiện hai vân hấp thụ mạnh nhất ở khoảng 1690 - 1550 cm^{-1} và khoảng 1450-1340 cm^{-1}. Vân thứ nhất tương ứng với dao động hóa trị không đối xứng của nhóm COO^- ($\nu^{kdx}_{COO^-}$), vân thứ hai tương ứng với dao động hóa trị đối xứng của nhóm COO^- ($\nu^{dx}_{COO^-}$). Như vậy trong các phức chất đó không còn nhóm -COOH. Hai vân này thường tù và có vài đỉnh khác nhau (hình5.25, 5.27). Sự xuất hiện các đỉnh nhỏ ở các vân phổ ν_{COO^-} có thể là do hiện tượng cộng hưởng Fecmi, thường rất hay gặp trên phổ hồng ngoại [87]. Ở phổ của phức CrC1 (hình 5.28) vân $\nu^{kdx}_{COO^-}$ tách thành 2 vân rõ ràng với 2 đỉnh ở 1617 và 1576 cm^{-1}, vân $\nu^{dx}_{COO^-}$ cũng tách thành 2 vân rõ ràng với 2 đỉnh ở 1420 và 1385 cm^{-1}. Điều đó chứng tỏ các nhóm COO^- ở gốc tactrat trong phức chất không phối trí giống nhau như công thức ở hình 5.24.

Các vân hấp thụ ở khoảng 1300 - 1100 cm^{-1} thường được qui cho dao động hóa trị và biến dạng của liên kết C-O ở nhóm C-OH ancol tham gia hoặc không tham gia phối trí, ở dạng không bị ion hóa và cả ở dạng bị ion hóa [91]. Phổ hồng ngoại của các phức tactrat, xitrat ở vùng tần số này thường có nhiều vân hấp thụ (bảng 5.23, hình 5.26 và hình 5.28). Điều đó là hiển nhiên bởi vì ở các gốc tactrat và xitrat có các nhóm - OH ancol chúng có thể ở dạng tự do, dạng phối trí, hoặc dạng ion hóa rồi mới phối trí. Với phức FeT2 FeT4, MnT1, số lượng vân hấp thụ trong vùng này là 5 vân, giống với các vân phổ của axit tactric, chỉ khác cường độ hấp thụ có thay đổi và thứ tự các vân mạnh yếu khác nhau, như vậy có thể dự đoán trong các phức này còn có nhóm OH ancol tự do. Khác với ba phức trên, trên phổ của các phức FeT1, FeT3 và CoT1 (hình 5.28) trong vùng này chỉ xuất hiện hai vân với cường độ yếu, chứng tỏ các nhóm OH của ancol đều đã tham gia phối trí.

Đáng chú ý là ở các phức oxalat CrO1, FeO1, MnO1 không hề có các nhóm -OH, mà trên phổ của chúng đều có một hoặc hai vân cường độ trung bình ở khoảng 1250 - 1260 cm^{-1}. Chỉ có các phức sắt fomat FeF1 là không có vân hấp thụ nào trong vùng tần số đó, vì thế chúng tôi cho rằng sự hấp thụ trong vùng 1300 - 1100 cm^{-1} không chỉ gây nên bởi dao động hoá trị ν_{C-O} ở nhóm C–OH ancol, mà còn do dao động hóa trị của liên kết C–C nữa. Ở muối $K_2C_2O_4$ không thấy xuất hiện vân ν_{C-C} vì 2 nhóm COO^- tương đương làm cho dao động của nhóm liên kết C–C hoàn toàn đối xứng nên không hoạt động trên phổ hồng ngoại [86]. Khi đã tham gia phối trí, 2 nhóm COO^- của gốc oxalat phối trí với kim loại không giống nhau nên không còn tương đương nữa, do đó đã xuất hiện vân ν_{C-C}. Ở các phức tactrat và xitrat trong vùng 1300 - 1200 cm^{-1} có khá nhiều vân hấp thụ bởi vì có nhiều dao động của các nhóm C–O và C–C khác nhau.

Vùng tần số 852 cm^{-1} của phức sắt xitrat FeC1 xuất hiện một vân có cường độ mạnh khác hẳn với phổ của axit xitric, vân này được qui cho nhóm -O-Fe-O-.

Ở vùng tần số thấp của phổ (700 - 400 cm^{-1}) thường có ba hoặc hai vân yếu. Các vân này là thuộc dao động hóa trị của liên kết kim loại-oxi (ν_{M-O}, hình 5.12 và hình 5.14). Sở dĩ có hai hoặc ba vân là vì trong các phức nghiên cứu có nhiều kiểu liên kết M-O khác nhau như M-OH, M-O-C, M-O-C=O, M←O=C, M←OH-C.

Như vậy việc nghiên cứu hệ thống phổ hấp thụ hồng ngoại các phức chất fomat, oxalat, tactrat, xitrat của Mn(II), Mn(III), Fe(III), Cr(III), Co(II) và Ni(II) đã cung cấp những thông tin rõ ràng về các nhóm nguyên tử và cách phối trí của chúng trong các phức chất nghiên cứu [77, 103, 105, 106]:

1. Hầu hết các phức chất nghiên cứu không còn nhóm cacboxyl (-COOH).

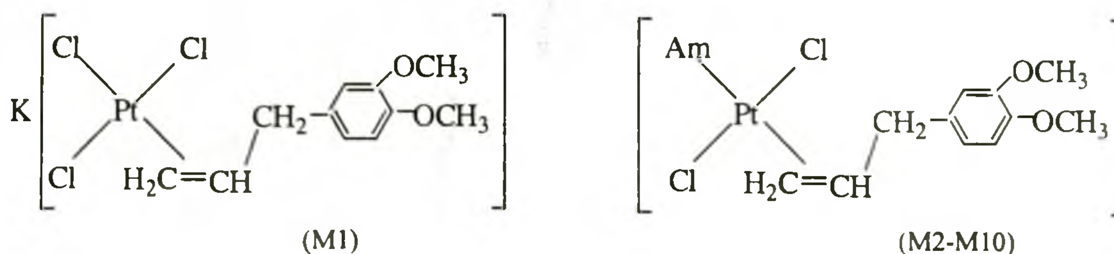
2. Trong các phức chất fomat, ion $HCOO^-$ thể hiện dung lượng phối trí 1 hoặc 2. Liên kết phối trí thực hiện qua 1 hoặc 2 nguyên tử O của ion fomat.

3. Trong các phức chất oxalat, ion $C_2O_4^{2-}$ thể hiện dung lượng phối trí 2. Liên kết phối trí thứ nhất thực hiện qua O của nhóm cacboxylat này, còn liên kết phối trí thứ hai thực hiện qua O của nhóm cacboxylat kia.

4. Trong các phức chất tactrat và xitrat, tuỳ thuộc vào điều kiện tổng hợp, ion tactrat và xitrat thể hiện dung lượng phối trí 2, 3 hoặc 4. Nghĩa là liên kết phối trí của chúng với các ion trung tâm qua O^- của nhóm cacboxylat, của nhóm ancolat và qua O của nhóm OH ancol.

5.5.4. Phổ dao động của dãy phức chất *trans*-đicloro(metyleugenol)(amin) Pt(II)

Các phức chất mà chúng tôi tổng hợp và nghiên cứu có công thức như ở hình 5.29, bảng 5.2.4, ở bảng đó metyleugenol được viết tắt là Meug.



Hình 5.29. Cấu tạo các phức ghi trong bảng 5.24.

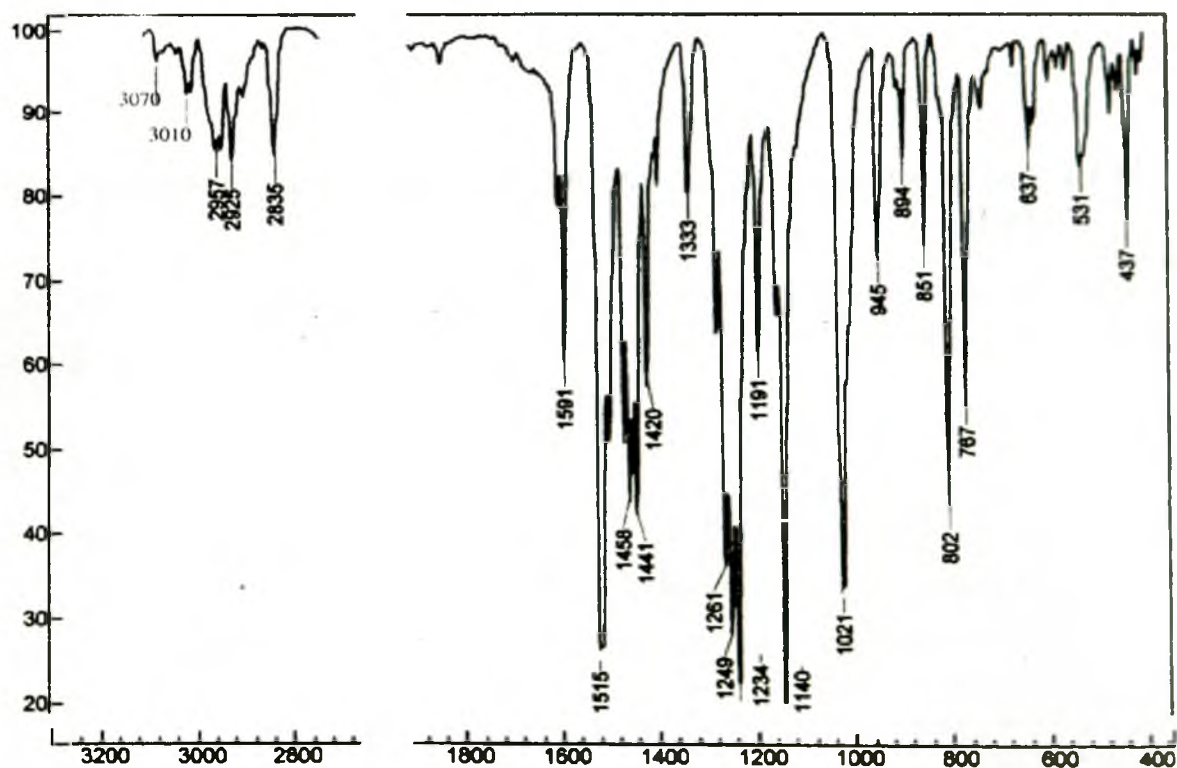
Phổ dao động của phức chất M1 được giới thiệu ở các hình 5.30 và hình 5.31. Phổ của một đại diện cho dãy phức chất *trans*-đicloro(metyleugenol)(amin) của

Pt(II) mà chúng tôi tổng hợp từ M1 được giới thiệu ở hình 5.32 và hình 5.33. Các vân hấp thụ ở vùng trên 1500 cm^{-1} và vùng dưới 1500 cm^{-1} của các phức chất nghiên cứu được quy kết như ở bảng 5.24 và 5.25. Sự sai khác giữa phổ Raman và phổ IR là do những nguyên nhân như đã nêu ở mục 5.5.2.

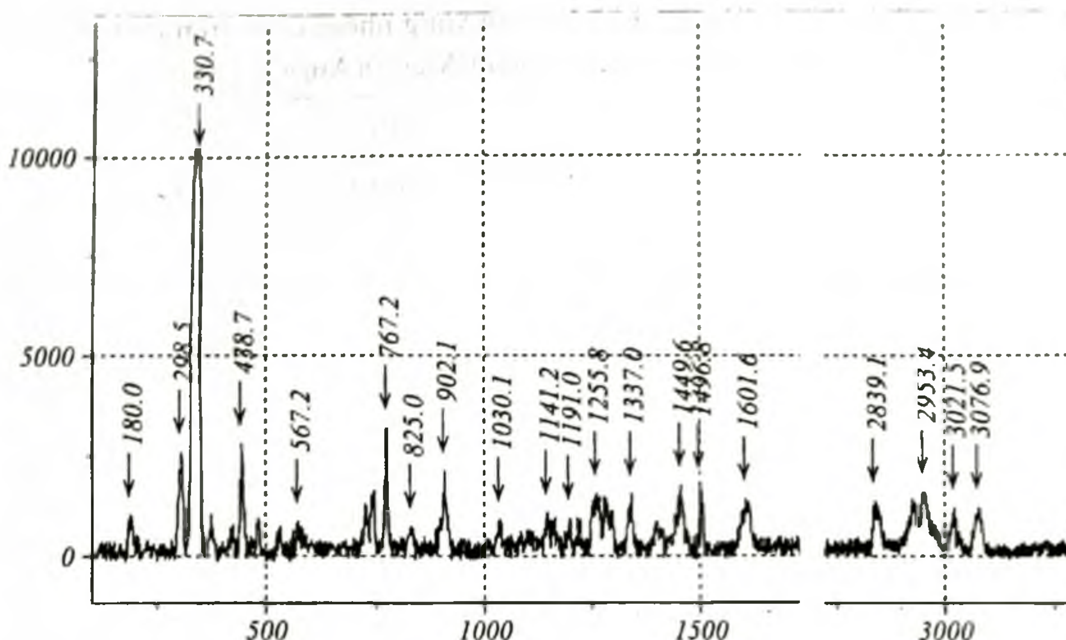
Vùng phổ từ 4000÷1500 cm^{-1} của các phức chất nghiên cứu

Như đã biết, với các amin tự do, vân dao động hoá trị của nhóm NH ở amin bậc 1 là 3490 ÷ 3400 cm^{-1}, của amin bậc 2 có 1 vân ở khoảng 3450÷3300 cm^{-1} (bảng 5.5). Theo bảng 5.24, ở các phức mà chúng tôi nghiên cứu, dao động hoá trị ν_{NH} đều ở khoảng 3300 ÷ 3200 cm^{-1}, thấp hẳn so với amin tự do. Điều nầy chứng tỏ có sự tạo phức của platin(II) với amin qua nguyên tử N do đó làm yếu liên kết NH ở các phân tử amin này.

Metyleugenol là một arylolephin thiên nhiên (xem công thức ở hình 5.29). Ở vùng nhóm chức, metyleugenol cho các vân phổ ứng với dao động hoá trị của liên kết CH thơm, CH anken, CH no (2800-3100 cm^{-1}), C=C anken (1640 cm^{-1}) và C=C aren (1500-1600 cm^{-1}). Trên phổ dao động của dãy phức chất chứa metyleugenol, các vân đặc trưng cho dao động hoá trị của liên kết CH thơm ($\nu_{CH\ thơm}$, 3000 - 3100 cm^{-1}) là những vân có cường độ rất nhỏ, hoặc chỉ là vai phổ, bởi vốn dĩ chúng có cường độ



Hình 5.30. Phổ IR của phức $K[Pt(Meug)Cl_3]$.



Hình 5.31. Phổ Raman của phức $K[Pt(Meug)Cl_3]$.

yếu (bảng 5.3) nên dễ bị che lấp bởi các vân phổ có cường độ lớn hơn bên cạnh chúng. Các vân phổ đặc trưng cho dao động CH no ($\nu_{CH\ no}$, 2830 ÷ 2960 cm^{-1}) có cường độ biến đổi tuỳ thuộc vào số lượng các nhóm no có trong phân tử. Vân C=C anken của metyleugenol tự do ở 1640 cm^{-1} không thấy xuất hiện trên phổ của các phức nghiên cứu. Điều đó chứng tỏ metyleugenol đã phối trí với platin ở liên kết C=C anken tương tự như ở muối Xayze (hình 5.18).

Vùng tần số từ 1625 đến 1500 cm^{-1} là vùng chứa nhiều vân phổ cường độ từ yếu, trung bình, đến mạnh được quy cho những loại dao động hoá trị C=C vòng thơm, C=C của anken phối trí (mục 5.5.1), và cả dao động biến dạng của nhóm NH_2, δ_{NH}. Khi các vân phổ này ở gần nhau, chúng có thể xen phủ lẫn nhau. Vì thế, nếu trong phức có chứa vòng thơm, C=C anken phối trí và amin như các phức của chúng tôi đang nghiên cứu thì sự quy kết rạch ròi cho từng dao động là rất khó. Vì vậy ở bảng 5.24 chỉ ghi chung là $\nu_{C=C}$.

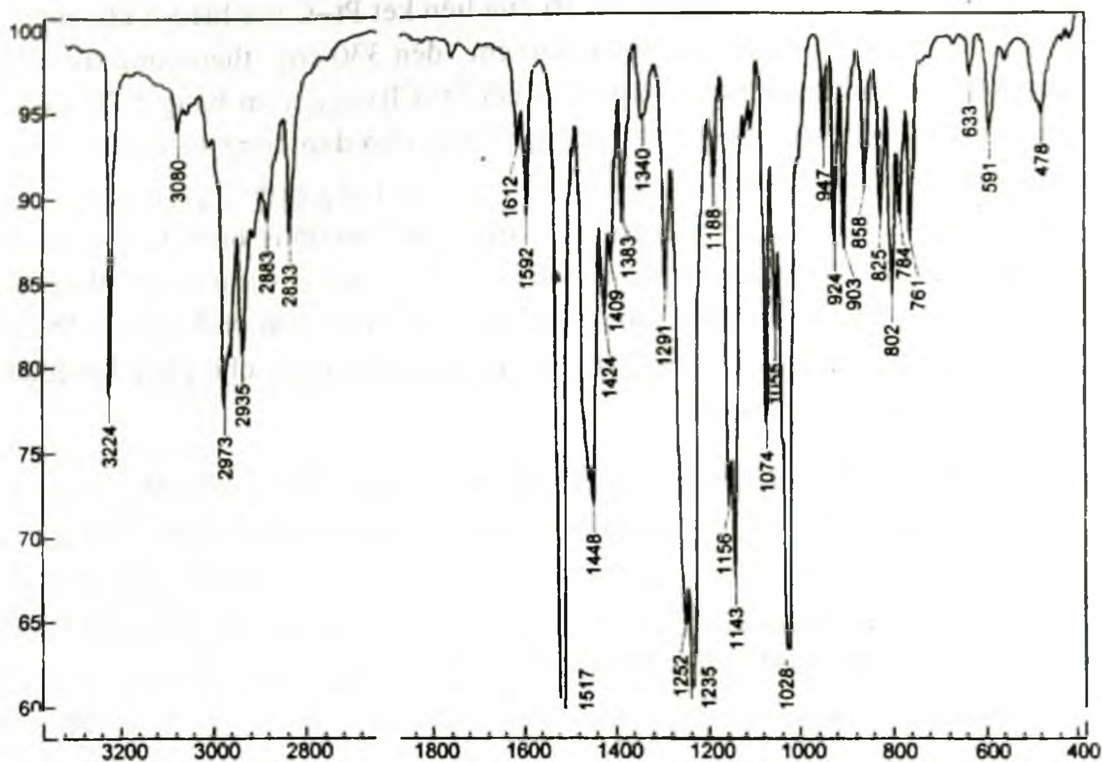
Vùng phổ dưới 1500 cm^{-1}

Dao động biến dạng của nhóm CH_2, CH_3 no ở các phức nghiên cứu thể hiện bởi các vân trung bình ở vùng từ 1490 đến 1410 cm^{-1}, không khác mấy so với giá trị ghi trong bảng 5.2. Các vân ở vùng từ 1255 đến 995 cm^{-1} là các vân đặc trưng cho dao động $\nu_{C\text{-}O}$, $\nu_{C\text{-}C}$, $\nu_{C\text{-}N}$.

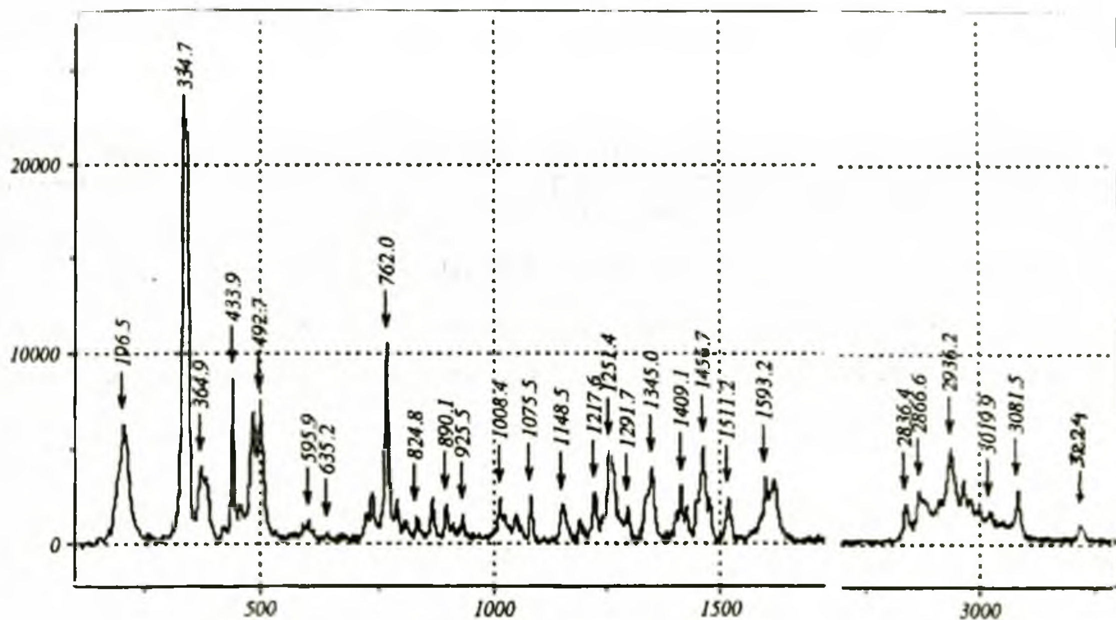
Ở phổ IR, Raman của các phức nghiên cứu đều có các vân có cường độ từ trung bình đến khá mạnh ở vùng 890 cm^{-1} đến 760 cm^{-1}. Đó chính là vùng thể hiện các tần số đặc trưng cho dao động biến dạng ngoài mặt phẳng của nhóm CH thơm (γ_{CH}, bảng 5.14).

Bảng 5.24. Các vân hấp thụ chính trong vùng nhóm chức trên phổ IR và phổ Raman của các phức chất $[Pt(Meug)(Am)Cl_2]$, (cm^{-1})

Kí hiệu	Phức chất	Phổ	ν_{NH}	ν_{CH} (thơm, anken)	ν_{CH}(no)	$\nu_{C=C}$
Meug1	$K[Pt(Meug)Cl_3]$	IR		3100 3010	2952 2834	1591 1514
		Raman		3077 3021	2953 2839	1601 1496
Meug2	$[Pt(Meug)(NH_3)Cl_2]$	IR	3274 3191	3073 2998	2957 2832	1592 1513
		Raman	3244 3194	3081 3002	2944 2837	1608 1508
Meug3	$[Pt(Meug)(MeNH_2)Cl_2]$	IR	3221 3270	2999 3058	2955 2834	1591 1515
Meug4	$[Pt(Meug)(Et_2NH_2)Cl_2]$	IR	3224	3080	2973, 2935	1592, 1517
			3224	3081	2970, 2936	1593, 1511
Meug5	$[Pt(Meug)(o\text{-}tol)Cl_2]$	IR	3203 3225	3008 3067	2950 2867	1588 1515
		Raman		3087 3010	2960 2876	1612 1504
Meug6	$[Pt(Meug)(m\text{-}tol)Cl_2]$	IR	3302 3225	3068 3033	2963, 2914 2834	1593, 1567 1513
		Raman	3229	3085 3050	2958, 2918 2835	1596 1505
Meug7	$[Pt(Meug)(p\text{-}tol)Cl_2]$	IR	3282 3220	3070 3006	2930 2833	1586 1513
		Raman	3284 3223	3073 3013	2960 2857	1612 1512
Meug8	$[Pt(Meug)(o\text{-}ani)Cl_2]$	IR	3248 3213	3069 3017	2941 2841	1599, 1562 1515
		Raman	3209	3078 3013	2957 2875	1596 1563
Meug9	$[Pt(Meug)(p\text{-}ani)Cl_2]$	IR	3293 3229	3058 3006	2944 2829	1588 1502
		Raman	3227	3066 3009	2961 2838	1615, 1600 1512
Meug10	$[Pt(Meug)(m\text{-}ani)Cl_2]$	IR	3283 3233	3053 3009	2939 2839	1612, 1583 1519
		Raman	3234	3076 3013	2945, 2862 2842	1613, 1598 1510



Hình 5.32. Phổ IR của phức chất *trans*-[Pt(Meug)(Et_2NH_2)Cl_2].



Hình 5.33. Phổ Raman của phức chất *trans*-[Pt(Meug)(Et_2NH_2)Cl_2].

Ở vùng phổ dưới 500 cm^{-1}, các vân phổ Raman thể hiện với các pic nhọn, rõ mà trên IR không thấy được. Trên phổ Raman của các phức M2 ÷ M10 đều xuất hiện vân trung bình ở 470-525 cm^{-1} (hình 5.33, bảng 5.26), mà ở phổ của M1 (hình 5.31) không có. Vân này được quy cho dao động hoá trị của liên kết Pt–N (ν_{Pt-N}, xem mục

5.5.2, bảng 5.20 và 5.21). Dao động hoá trị của liên kết Pt–C thể hiện ở khoảng ~390 cm^{-1} [114]. Vân hấp thụ mạnh ở khoảng 340 cm^{-1} đến 330 cm^{-1} theo công trình [114] được quy kết cho dao động hoá trị của liên kết Pt–Cl(ν_{Pt-Cl}, xem bảng 5.20 và 5.21). Các vân phổ vùng 298cm^{-1} đến 199 cm^{-1} đặc trưng cho dao động biến dạng của các nhóm nguyên tử NPtCl, NPt(C=C), ClPt(C=C).

Như ở mục 5.5.2 đã thấy, vân phổ đặc trưng cho dao động biến dạng kiểu 2 lưỡi kéo của nhóm $PtCl_2$ (2 nguyên tử clo ở vị trí *cis* với nhau) ở vùng tần số thấp là dấu hiệu của cấu hình *cis*. Trên phổ Raman của M1 xuất hiện vân phổ δ_{PtCl2} ở 180 cm^{-1}, còn trên phổ của các phức M2 ÷ M10 thì không thấy. Điều này cho phép kết luận các phức M2 ÷ M10 có cấu hình *trans*.

Bảng 5.25. Các vân hấp thụ chính trong vùng dưới 1500 cm^{-1} trên phổ IR và Raman của các phức chất nghiên cứu, (cm^{-1})

Kí hiệu	Phổ	δ_{CH}	ν_{C-O}, ν_{C-C}, ν_{C-N}	γ_{CH} thơm	ν_{Pt-N}	ν_{Pt-Cl}	δ_{NPtCl}	δ_{PtCl_2}
Meug1	IR	1458, 1441	1234, 1140, 1021	802, 766				
	Raman	1449	1255, 1141, 1030	825, 767		331	298	180
Meug2	IR	1464, 1445	1258, 1237, 1026	813, 768	524			
	Raman	1447	1253, 1230, 1030	805, 768	525	336	233	
Meug3	IR	1452,	1258, 1133, 1025	804, 763	525			
Meug4	IR	1460, 1448	1252, 1235, 1028	802, 761,	478			
	Raman	1457	1251, 1217, 1008	805, 762	493	335	197	
Meug5	IR	1467, 1418	1235, 1140, 1017	870, 815, 764	470			
	Raman	1457	1238, 1155, 1047	888, 810, 767	485	333	200	
Meug6	IR	1470, 1416	1230, 1140, 1027	875, 806, 765	484			
	Raman	1439	1255, 1140, 1004	888, 815, 766	480	332	205	
Meug7	IR	1461, 1416	1235, 1156, 1025	822, 800, 770	490			
	Raman	1417	1212, 1147, 1038	838, 810, 765	489	340	216	
Meug8	IR	1494, 1462	1234, 1139, 1016	816, 764, 750	480			
	Raman	1497	1246, 1160, 1041	830, 767, 750	489	331	199	
Meug9	IR	1467, 1433	1239, 1146, 1038	860, 794, 760,	500			
	Raman	1449, 1418	1253, 1137, 995	890, 800, 766	485	338	215	
Meug10	IR	1466, 1415	1245, 1138, 1024	845, 820, 775	500			
	Raman	1453	1253, 1141, 1009	850, 825, 764	502	340	212	

Chương 6
PHƯƠNG PHÁP PHỔ CỘNG HƯỞNG TỪ HẠT NHÂN

6.1. SPIN HẠT NHÂN VÀ CỘNG HƯỞNG TỪ HẠT NHÂN

6.1.1. Spin hạt nhân và điều kiện cộng hưởng

Hạt nhân nguyên tử gồm các proton và các nơtron. Số lượng tử spin của proton cũng như của nơtron đều bằng 1/2. Tuỳ thuộc vào việc các spin của những hạt nucleon đó có cặp đôi hay không mà hạt nhân của nguyên tử có thể được đặc trưng bởi một số lượng tử spin hạt nhân I bằng không hoặc khác không. Nếu spin của tất cả các nucleon đều cặp đôi thì số lượng tử spin hạt nhân bằng không (I = 0). Nếu ở hạt nhân có một spin không cặp đôi thì I = 1/2 , nếu có nhiều spin không cặp đôi thì $I \geq 1$.

Có một số quy tắc kinh nghiệm để phỏng đoán số lượng tử spin hạt nhân (còn gọi là spin hạt nhân) như sau:

a) I = 0 đối với các hạt nhân chứa số proton chẵn và số nơtron cũng chẵn, thí dụ các hạt nhân ^{16}O, ^{12}C, ^{32}S, ...

b) I = số nguyên (1, 2, 3...) đối với các hạt nhân chứa số proton lẻ và số nơtron cũng lẻ, thí dụ ^{14}N, ^{10}B, ^{2}H (D)...

c) I = nửa số nguyên (1/2, 3/2, 5/2...) đối với các hạt nhân có số proton chẵn, số nơtron lẻ hoặc ngược lại, thí dụ ^{1}H, ^{19}F, ^{13}C, ^{31}P, ^{195}Pt, ^{11}B...

Những hạt nhân "không có spin" (I = 0) thì không gây ra momen từ ($\mu = 0$) tức là không có từ tính. Người ta nói hạt nhân đó không hoạt động từ và không có cộng hưởng từ hạt nhân. Những hạt nhân có $I \neq 0$ gây ra một momen từ $\mu \neq 0$. Hạt nhân loại đó hoạt động từ và có cộng hưởng từ hạt nhân. Một vài tham số của một số hạt nhân có từ tính được liệt kê ở bảng 6.1.

Khi đặt hạt nhân có $I \neq 0$ (tức $\mu \neq 0$) vào trong một từ trường B_o thì vectơ momen từ hạt nhân được định hướng trong trường B_o theo số lượng tử momen góc của spin hạt nhân m_I. Số lượng tử momen góc của spin hạt nhân sẽ nhận một trong (2I + 1) giá trị, đó là một trong các số I, I – 1, ..., –I + 1, –I. Thí dụ, khi I = 1/2 thì m_I có hai giá trị là + 1/2 và – 1/2, khi I = 1 thì m_I có 3 giá trị là 1, 0 và –1. Điều đó có nghĩa là vectơ momen từ hạt nhân trong trường B_o sẽ có các cách định hướng như mô tả trong hình 6.1a, b. Sự định hướng này tương ứng với việc tạo thành các mức năng lượng hạt nhân, như mô tả ở hình 6.1c, d.

Bảng 6.1. Một vài tham số của các hạt nhân có từ tính

Đồng vị	Tần số (MHz) cộng hưởng ở 23,49 kG	Hàm lượng tự nhiên, %	Độ nhạy tương đối	Spin (I)
^{1}H	100,00	99,98	1,00	1/2
^{2}H	15,35	$1,5 . 10^{-2}$	$9,65 . 10^{-3}$	1
^{7}Li	38,86	92,58	0,293	3/2
^{11}B	32,08	80,42	0,165	3/2
^{13}C	25,14	1,11	$1,59.10^{-2}$	1/2
^{14}N	7,229	99,63	$1,01.10^{-3}$	1
^{15}N	10,13	0,37	$1,04.10^{-3}$	(-) 1/2
^{17}O	13,56	$3,7 . 10^{-2}$	$2,91.10^{-2}$	(-) 5/2
^{19}F	94,08	100	0,833	1/2
^{23}Na	26,45	100	$9,25.10^{-2}$	3/2
^{27}Al	26,06	100	0,206	5/2
^{29}Si	19,86	4,70	$7,84.10^{-3}$	(-) 1/2
^{31}P	40,48	100	$6,63.10^{-2}$	1/2
^{35}Cl	9,80	75,53	$4,70.10^{-3}$	3/2
^{39}K	4,67	93,10	$5,08.10^{-4}$	3/2
^{41}K	2,56	6,88	$8,40.10^{-5}$	3/2
^{51}V	26,28	99,76	0,382	7/2
^{53}Cr	5,65	9,55	$9,03.10^{-4}$	3/2
^{55}Mn	24,66	100	0,175	5/2
^{57}Fe	3,23	2,19	$3.37.10^{-5}$	1/2
^{59}Co	23,61	100	0,277	7/2
^{65}Cu	28,40	30,91	0,114	3/2
^{79}Br	25,05	50,54	$7,86.10^{-2}$	3/2
^{81}Br	27,00	49,46	$9,85.10^{-2}$	3/2
^{85}Rb	9,65	72,15	$1,05.10^{-2}$	5/2
^{113}Cd	22,18	12,26	$1,09.10^{-2}$	5/2
^{119}Sn	37,27	8,58	$5,18.10^{-2}$	(-) 1/2
^{133}Cs	13,12	100	$4,74.10^{-2}$	7/2
^{195}Pt	21,50	33,8	$9,94.10^{-3}$	1/2
^{207}Pb	20,92	22,6	$9,16.10^{-3}$	1/2

Các hàm sóng hạt nhân ứng với $m_I = + 1/2$ và $m_I = - 1/2$ được kí hiệu tương ứng là |α> và |β>, vì vậy các hạt nhân ở các mức năng lượng tương ứng được gọi là các hạt nhân α và β với số lượng là N_1 và N_2.

Hiệu số giữa hai mức năng lượng hạt nhân được tính bởi biểu thức:

$$\Delta E = \frac{\gamma h B_o}{2\pi} \tag{6.1}$$

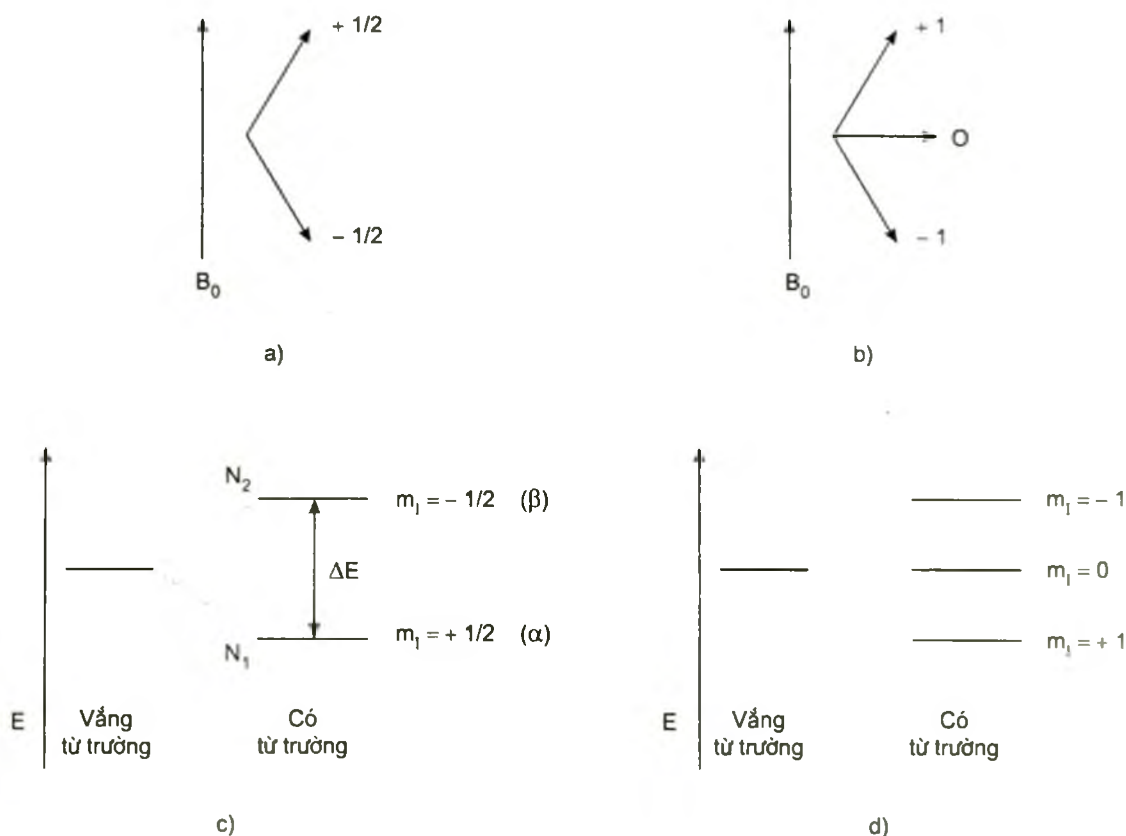
γ: tỉ số từ hồi chuyển, đặc trưng cho mỗi loại hạt nhân;

B_o: cường độ từ trường; h: hằng số Plank.

Biểu thức (6.1) cho thấy ΔE phụ thuộc vào bản thân hạt nhân và vào cường độ của từ trường áp đặt cho hạt nhân. Vì ΔE = hν suy ra:

$$\nu = \frac{\gamma B_o}{2\pi} \tag{6.2}$$

Kết quả tính toán cho thấy, nếu cường độ từ trường B_o vào khoảng 1,4 đến 14T (T: Tesla) thì hiệu số năng lượng ΔE tương ứng với bức xạ có tần số từ 60 đến 600 MHz ,tức trong vùng tần số của sóng rađio.

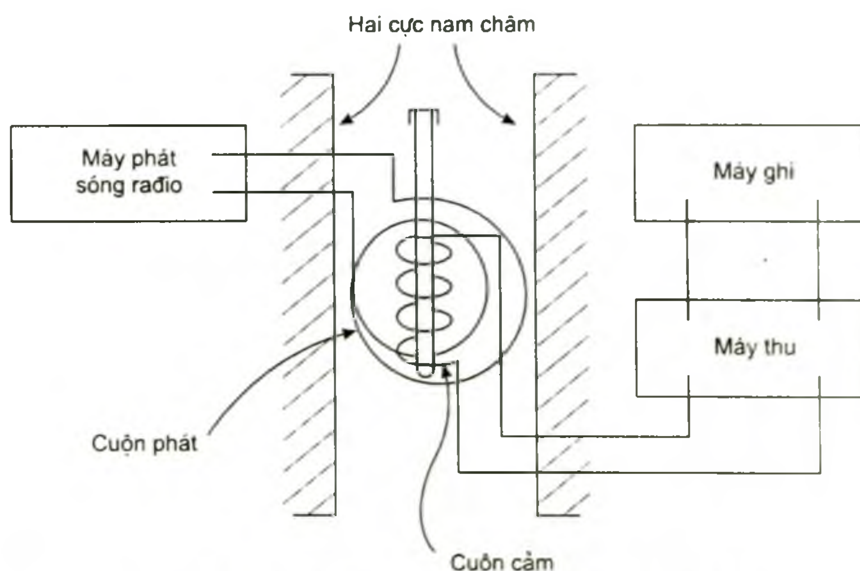


Hình 6.1. Sự định hướng của momen từ hạt nhân và sự tách tương ứng mức năng lượng hạt nhân (a và c: I = 1/2 , b và d: I = 1).

Giả sử hạt nhân có spin bằng 1/2 (thí dụ ^{1}H, ^{13}C, ^{19}F...) được đặt trong một từ trường B_0 thì các hạt nhân đó sẽ có hai cách định hướng (hình 6.1a), tức là sẽ phân bố ở hai mức năng lượng (hình 6.1c) với hiệu số năng lượng tính bởi công thức (6.1). Bây giờ nếu ta chiếu vào mẫu sóng vô tuyến có tần số xác định bởi công thức (6.2) thì các hạt nhân ở mức năng lượng thấp sẽ hấp thụ năng lượng của sóng vô tuyến để chuyển lên mức cao. Người ta nói lúc đó đã xảy ra cộng hưởng từ hạt nhân (Nuclear Magnetic Resonance, viết tắt là NMR). Quá trình các hạt nhân ở mức năng lượng cao giải phóng phần năng lượng hấp thụ được để trở về mức năng lượng thấp gọi là quá trình hồi phục (xem hình 6.1a và c).

6.1.2. Ghi phổ cộng hưởng từ hạt nhân

Sơ đồ nguyên lí của máy phổ cộng hưởng từ hạt nhân được mô tả ở hình 6.2. Ống chứa dung dịch chất nghiên cứu được đặt giữa từ trường của một nam châm mạnh. Một máy phát cung cấp sóng radio. Một máy thu sóng radio "theo dõi" sự hấp thụ năng lượng thông qua cuộn cảm bao quanh mẫu. Tín hiệu cộng hưởng được khuếch đại, rồi truyền qua máy tính để ghi lại, phân tích và vẽ phổ. Hình 6.3 giới thiệu phổ cộng hưởng proton của một phức chất của platin.

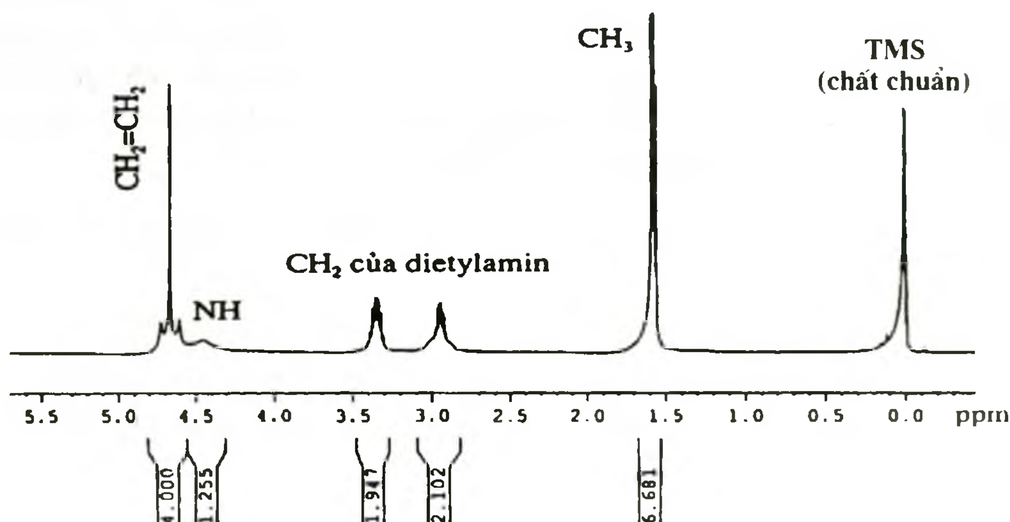


Hình 6.2. Sơ đồ nguyên lí của máy phổ NMR.

Dung môi dùng trong NMR cần không được chứa những hạt nhân cho tín hiệu che lấp tín hiệu chính. Thí dụ, đối với cộng hưởng từ proton thường sử dụng các dung môi như CCl_4, $CDCl_3$, CD_2Cl_2, CD_3OD, CD_3COCD_3 (d_6-axeton), D_2O... Ở các dung môi này thường có một lượng nhỏ proton chưa bị dơteri hoá hết, đồng thời cũng có chứa một chút H_2O do hút ẩm. Vì vậy trên phổ cộng hưởng proton, cùng với những tín hiệu của chất nghiên cứu luôn có những tín hiệu của proton còn sót của dung môi và proton của nước. Trên phổ cộng hưởng ^{13}C thì luôn có tín hiệu của cacbon của

dung môi. Một số tính chất của dung môi dùng trong cộng hưởng từ hạt nhân được ghi ở bảng 6.3.

Dung môi phải được lựa chọn sao cho nó hoà tan tốt chất nghiên cứu nhưng không gây ra những phản ứng làm biến đổi chất nghiên cứu theo hướng không mong muốn. Thông thường chỉ cần khoảng 5 - 10 mg mẫu là đủ để ghi phổ. Ống thuỷ tinh đựng mẫu có đường kính 5 mm chứa khoảng 0,5 – 1 ml dung dịch hoặc chất lỏng nguyên chất và một lượng nhỏ chất chuẩn được đặt thẳng đứng sao cho từ trường đi ngang qua nó. Để tăng tính đồng nhất của từ trường, ống đựng mẫu được quay quanh trục thẳng đứng với tốc độ khoảng 30 vg/s bởi một tuabin khí. Nhiệt độ của mẫu có thể được điều chỉnh (khi cần thiết) bằng các luồng khí nóng hoặc lạnh.



Hình 6.3. Phổ cộng hưởng từ proton của phức chất *trans*-[$PtCl_2(C_2H_4)(Et_2NH)$].

Cộng hưởng từ hạt nhân được phát hiện bởi Pecxen, Bloc (Mĩ) và Roling (Anh) vào năm 1946, ứng dụng vào Hoá hữu cơ từ năm 1953. Từ đó đến nay ngày càng được phát triển và hoàn thiện. Nó là một công cụ đắc lực cho các nhà hoá học trong việc xác định cấu trúc phân tử. Nó không thay thế hẳn được cho phương pháp phổ hồng ngoại và phổ electron, nhưng nó cung cấp lượng thông tin nhiều hơn và chi tiết hơn. Nhờ áp dụng nam châm siêu dẫn, máy tính điện tử, kĩ thuật NMR xung và kĩ thuật NMR hai chiều, phương pháp NMR vừa trải qua một cuộc cách mạng và đạt được những thành tựu mà kĩ thuật cộng hưởng từ hạt nhân truyền thống trước đây không làm được.

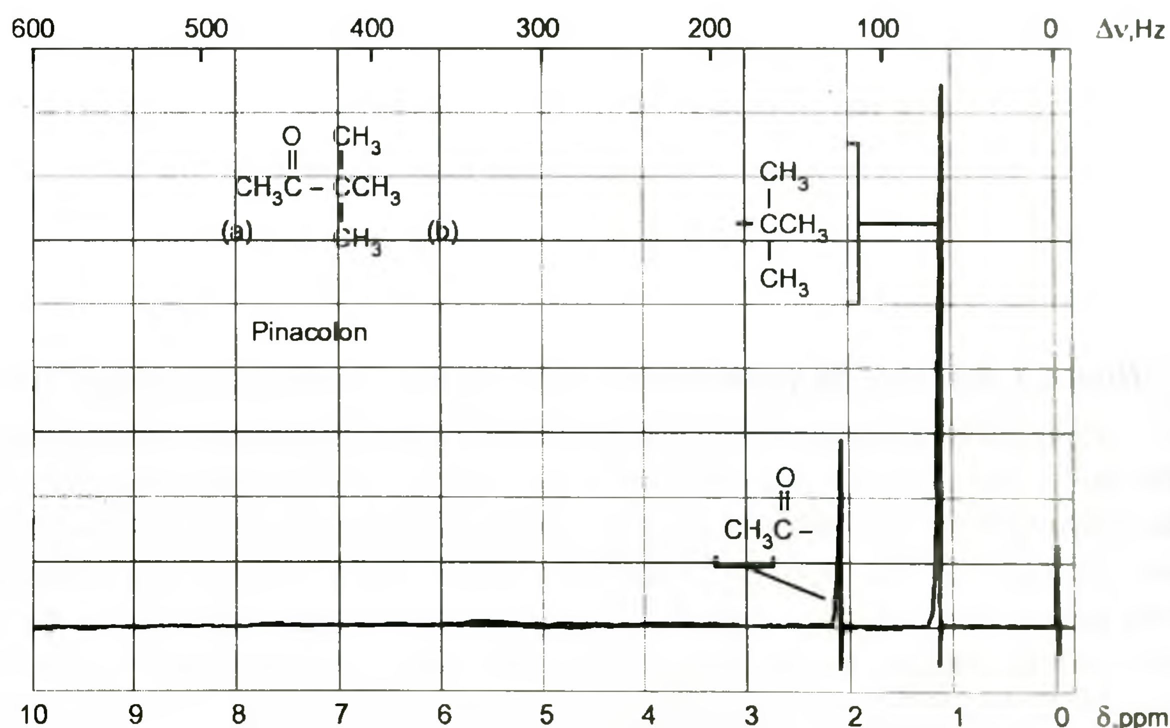
6.2. ĐỘ CHUYỂN DỊCH HOÁ HỌC

6.2.1. Định nghĩa

Để làm ví dụ, ta hãy xét sự cộng hưởng từ proton (^1H NMR) của pinacolon $CH_3COC(CH_3)_3$ với chất chuẩn là $(CH_3)_4Si$ (Tetrametylsilan = TMS) (hình 6.4). Ba

proton của nhóm metyl xeton là tương đương nhau nhưng khác với 9 proton của nhóm *tert*-butyl (đồng thời cũng khác với 12 proton của TMS). Trên hình 6.4 ta thấy theo chiều tăng của cường độ từ trường (trái sang phải), các proton nhóm metyl xeton (H_a) cho tín hiệu cộng hưởng trước, tiếp theo đến các proton của nhóm *tert*-butyl (H_b) và cuối cùng là các proton của chất chuẩn (H_{TMS}). Như thế, các nhóm proton đó cộng hưởng ở các trường mạnh yếu khác nhau. Nếu dùng tần số để đặc trưng cho cường độ từ trường thì các proton H_a, H_b và H_{TMS} lần lượt cộng hưởng ở các tần số ν_a, ν_b và ν_{TMS} tương ứng.

Các đại lượng ν_a, ν_b và ν_{TMS} và do đó hiệu số $\Delta\nu$ giữa chúng không những phụ thuộc vào cấu tạo hoá học mà còn phụ thuộc vào tần số làm việc của máy (ν_o), do đó không dùng để đặc trưng cho các loại proton được. Thế nhưng tỉ số $\Delta\nu/\nu_o$ lại không phụ thuộc vào máy phổ mà chỉ phụ thuộc vào "cấu tạo hoá học của các proton". Ở hình 6.4, trục nằm ngang phía trên biểu diễn giá trị $\Delta\nu$ (độ dịch chuyển tần số so với ν_{TMS}) đối với máy phổ làm việc ở tần số 60 MHz.



Hình 6.4. Phổ ^{1}H NMR của pinacolon với chất chuẩn là TMS.

Độ chuyển dịch hoá học (kí hiệu là δ) được tính theo biểu thức sau:

$$\delta = \frac{\nu_{TMS} - \nu_x}{\nu_o}.10^6 = \frac{\Delta\nu}{\nu_o}.10^6 \text{ (ppm)} \qquad (6.3)$$

ở đây ν_{TMS} - tần số cộng hưởng của các proton ở TMS ;

ν_x - tần số cộng hưởng của proton ở cấu tạo đang xét;

ν_o- tần số làm việc của máy phổ; ppm (part per million): phần triệu.

Ta hãy tính độ chuyển dịch hoá học của các proton trên hình 6.4.

Đối với các proton nhóm metyl xeton (H_a):

$$\delta_{H_a} = \frac{\nu_{TMS} - \nu_a}{\nu_o}.10^6 = \frac{126}{60.10^6}.10^6 = 2,1 \text{ ppm}$$

Đối với các proton ở nhóm *tert*-butyl (H_b):

$$\delta_{H_b} = \frac{\nu_{TMS} - \nu_b}{\nu_o}.10^6 = \frac{60}{60.10^6}.10^6 = 1 \text{ ppm}$$

Còn đối với các proton của chất chuẩn TMS:

$$\delta_{TMS} = \frac{\nu_{TMS} - \nu_{TMS}}{\nu_o}.10^6 = 0 \text{ ppm}$$

Ở hình 6.4 độ chuyển dịch hoá học được biểu diễn trên trục nằm ngang phía dưới, còn cường độ từ trường thì tăng theo chiều từ trái sang phải.

Theo cách định nghĩa như trên, proton nào cộng hưởng ở trường yếu hơn sẽ có độ chuyển dịch hoá học lớn hơn (hình 6.4). Ngoài thang δ về độ chuyển dịch hóa học được dùng phổ biến hiện nay, ở các tài liệu cũ, có trường hợp người ta còn dùng thang τ cho độ chuyển dịch hóa học:

$$\tau = 10 - \delta \text{ (ppm)}$$

Như thế ở thang δ, độ chuyển dịch hóa học của TMS bằng 0 còn ở thang τ thì lại bằng 10. Thang τ về độ chuyển dịch hóa học ngày nay rất ít được sử dụng. Trong cuốn sách này chúng tôi chỉ sử dụng thang δ.

Trên đây đã xét độ chuyển dịch hóa học của proton. Đối với các hạt nhân khác độ chuyển dịch hóa học được định nghĩa một cách tổng quát như sau:

$$\delta = \frac{\nu_{chuẩn} - \nu_x}{\nu_o}.10^6 \text{ (ppm)} \qquad (6.4)$$

$\nu_{chuẩn}$ và ν_x là tần số cộng hưởng của hạt nhân dùng làm chuẩn và của hạt nhân nghiên cứu. Tuỳ theo loại hạt nhân mà người ta chọn các chất chuẩn khác nhau. Đối với cộng hưởng từ hạt nhân ^{13}C (viết tắt là ^{13}C NMR), người ta chọn ^{13}C trong TMS làm chuẩn. Trong cộng hưởng từ hạt nhân ^{19}F (^{19}F NMR), người ta dùng chất chuẩn là CCl_3F, ... Để cho gọn, trong cuốn sách này độ chuyển dịch hóa học sẽ được viết tắt là cdhh.

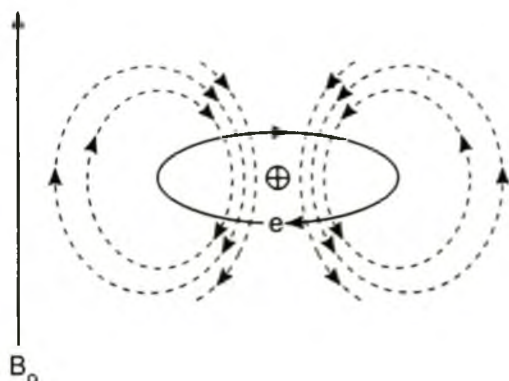
6.2.2. Các yếu tố nội phân tử ảnh hưởng đến độ chuyển dịch hóa học

Hai yếu tố nội phân tử ảnh hưởng lớn đến độ chuyển dịch hóa học (cdhh) là

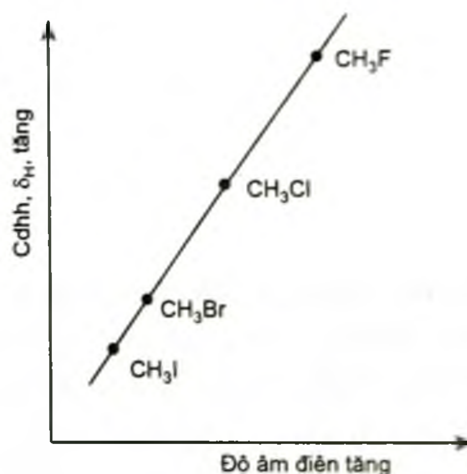
ảnh hưởng của các electron bao quanh hạt nhân (sự chắn tại chỗ) và ảnh hưởng của các electron ở các nguyên tử bên cạnh (sự chắn từ xa).

a) Sự chắn tại chỗ

Trước hết, ta xét trường hợp proton. Trong phân tử, proton ít nhiều đều được bao quanh bởi electron. Dưới tác dụng của từ trường B_o, electron sẽ chuyển động thành một dòng điện vòng quanh proton (hình 6.5a). Dòng điện vòng này làm phát sinh một từ trường cảm ứng mà đường sức (đường cảm ứng từ) của nó được vẽ bằng các nét đứt ở hình 6.5a. Ở vùng gần hạt nhân, từ trường cảm ứng này ngược chiều với từ trường B_o, nó chống lại từ trường sinh ra nó và làm cho từ trường hiệu dụng H_{hd} quanh proton giảm đi so với B_o ($B_{hd} < B_o$). Như thế, electron đã "che chắn" cho proton. Người ta gọi đó là sự chắn màn electron tại chỗ hay nói gọn là **sự chắn tại chỗ**. Vì sự chắn tại chỗ làm giảm cường độ từ trường tác động tới hạt nhân, do đó nếu hạt nhân được chắn màn nhiều thì để cho nó đi vào cộng hưởng cần phải tăng cường độ từ trường. Nói một cách khác, hạt nhân được chắn màn càng nhiều thì tín hiệu của nó càng dịch chuyển về phía trường mạnh.



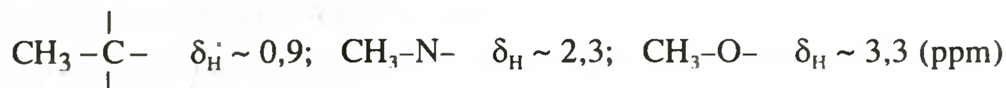
Hình 6.5a. Từ trường cảm ứng của dòng điện vòng.



Hình 6.5b. Ảnh hưởng độ âm điện của halogen đến cdhh của proton nhóm metyl.

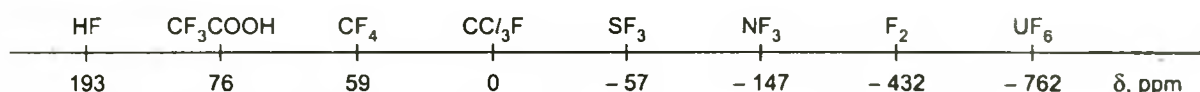
Sự chắn tại chỗ phụ thuộc trước hết vào mật độ electron xung quanh hạt nhân đang xét, do đó nó liên quan trực tiếp đến độ âm điện của các nguyên tử hoặc nhóm nguyên tử đính với hạt nhân đó. Điều này được chứng minh khi xét ảnh hưởng của các nguyên tử halogen đến độ chuyển dịch hóa học của các proton nhóm metyl ở các metyl halogenua như trình bày ở hình 6.5b . Sự tăng độ âm điện theo trật tự từ I, Br, Cl đến F làm giảm sự chắn màn electron đối với các proton nhóm metyl, làm cho tín hiệu của chúng chuyển về phía trường yếu (độ chuyển dịch hóa học tăng, hình 6.5b).

Tuy những thí dụ về sự phụ thuộc tuyến tính giữa độ chuyển dịch hóa học và độ âm điện như ở hình 6.5b là rất hiếm nhưng nó cho ta một ý niệm rõ ràng về sự liên quan giữa độ âm điện với độ chuyển dịch hóa học, nói một cách khác, giữa hiệu ứng cảm ứng với độ chuyển dịch hóa học. Các nhóm hút electron mạnh sẽ làm giảm sự chắn màn electron và do đó làm tăng độ chuyển dịch hóa học, chẳng hạn:



Silic có độ âm điện nhỏ hơn cacbon. Vì vậy, các proton trong TMS, $(CH_3)_4Si$, được chắn màn nhiều hơn và tín hiệu cộng hưởng của chúng dịch chuyển về phía trường mạnh hơn so với các proton của đa số các hợp chất hữu cơ khác. Chính vì thế mà người ta chọn TMS làm chất chuẩn để xác định độ chuyển dịch hóa học trong ^{1}H NMR với dụng ý để cho độ chuyển dịch hóa học của proton trong các hợp chất hữu cơ thông thường đều là những số dương ($\delta > 0$). Các kim loại có độ âm điện còn nhỏ hơn nhiều so với Si, vì thế hiển nhiên là các proton đính với kim loại (ở các phức hiđrua kim loại) sẽ có độ chuyển dịch hóa học âm (xem bảng 6.19, mục 6.5).

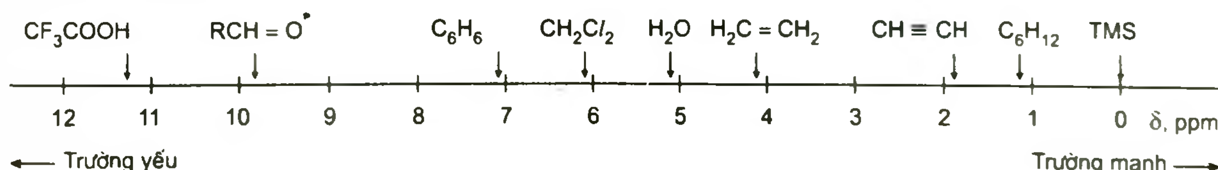
Sự chắn màn electron không những phụ thuộc vào mật độ electron mà còn phụ thuộc vào hình dạng và kích thước của các đám mây electron. Cho nên trong khi độ chuyển dịch hóa học của proton thường biến đổi từ 0 đến 12 ppm thì độ chuyển dịch hóa học của ^{13}C lại biến đổi tới 240 ppm, còn độ chuyển dịch hóa học của ^{19}F thì trải ra trong một khoảng rộng hơn nữa (hình 6.6).



Hình 6.6. Độ chuyển dịch hoá học của ^{19}F (so với CCl_3F).

b) Sự chắn từ xa

Sự chắn màn gây ra bởi các electron bao quanh proton (sự chắn tại chỗ) như đã xét ở trên là một yếu tố đóng góp vào độ chuyển dịch hóa học nhưng không phải là chính yếu và duy nhất. Ta hãy xem độ chuyển dịch hóa học của proton ở một số hợp chất trên hình 6.7.



Hình 6.7. Độ chuyển dịch hóa học của proton ở một vài hợp chất.

Hình 6.7 cho thấy trật tự về độ chuyển dịch hóa học không phải lúc nào cũng tương ứng với trật tự về độ âm điện. Chẳng hạn, proton của benzen cho tín hiệu ở trường yếu hơn proton của etilen và proton của axetilen mặc dù độ âm điện của C_{sp^2} nhỏ hơn của C_{sp}. Thêm nữa tín hiệu của proton ở benzen thể hiện ở trường yếu hơn so với proton ở CH_2Cl_2 và ở H_2O mặc dù mật độ electron xung quanh proton ở các hợp chất này không tương ứng với sự thay đổi về độ chuyển dịch hóa học như thế.

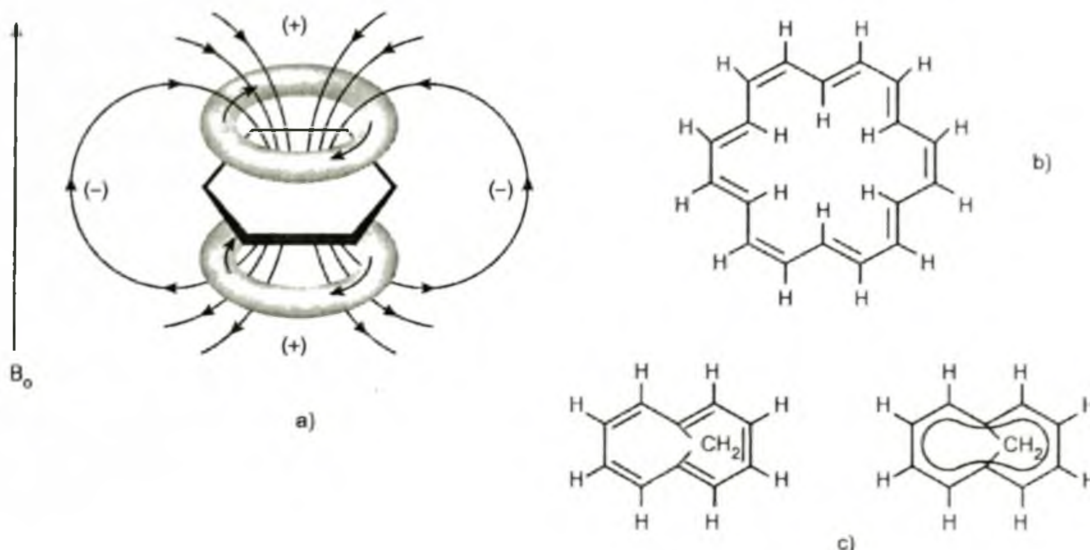
Những nguyên tử hoặc nhóm nguyên tử ở bên cạnh proton, đặc biệt là những nhóm không no, nhóm vòng thơm, hoặc các nguyên tử có chứa cặp electron không liên kết có thể là nguồn gốc của những dòng điện vòng mạnh hơn và tạo ra xung quanh proton các từ trường có hiệu suất lớn hơn từ trường của các electron hoá trị của chính proton đó. Chính vì thế những nhóm nguyên tử bên cạnh proton cũng có tác dụng "che chắn" đối với proton. Đó là ***sự chắn từ xa***. Sự chắn từ xa còn được gọi là *sự chắn bất đẳng hướng* bởi vì ở hướng này thì *bị chắn* còn ở hướng kia thì lại *bị phản chắn*.

Ta hãy xét sự chắn bất đẳng hướng của vòng benzen. Dưới tác dụng của trường B_o, hệ 6 electron π liên hợp kín của nhân benzen tạo thành một dòng điện vòng mà từ trường của nó (từ trường cảm ứng) được biểu diễn bởi các đường sức như trong hình 6.8a. Ở khu vực giữa nhân benzen, kể cả phía trên và phía dưới, trường cảm ứng ngược chiều với trường B_o, nó làm giảm B_o. Khu vực đó được chắn và được kí hiệu bằng dấu (+). Ở khu vực ngoài vòng benzen (chủ yếu nằm ở mặt phẳng chứa nhân benzen), trường cảm ứng cùng chiều với trường B_o, nó làm tăng B_o. Người ta nói khu vực đó được phản chắn và kí hiệu bởi dấu (–). Như thế, 6 proton của benzen nằm ở khu vực phản chắn. Nói một cách khác, dòng điện vòng ở nhân benzen không gây tác dụng chắn đối với 6 proton mà có tác dụng phản chắn đối với chúng. Do đó tín hiệu cộng hưởng của các proton ở benzen phải chuyển về phía trường yếu.

Thực tế các proton của benzen cho tín hiệu cộng hưởng ở $\delta = 7,27$ (viết đầy đủ là: 7,27 ppm theo thang δ), nghĩa là chuyển dịch nhiều về trường yếu so với các proton ở olefin. Người ta nhận thấy sự chắn bất đẳng hướng mạnh như vậy chỉ có ở các hợp chất thơm. Điều đó không có gì ngạc nhiên bởi vì ở các hợp chất thơm đều có vòng phẳng với $4n + 2$ electron π liên hợp kín.

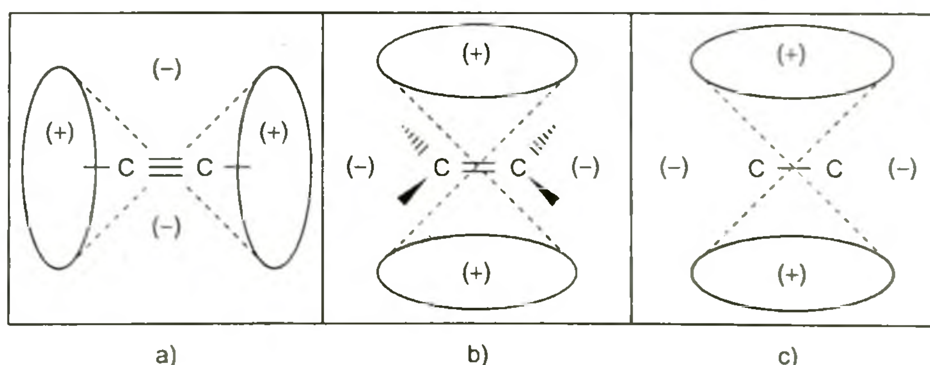
Có những trường hợp rất thú vị về sự chắn bất đẳng hướng của dòng điện vòng ở các hợp chất thơm. Thí dụ, [18]-annulen (hình 6.8b) cho hai chùm tín hiệu: chùm tín hiệu ở trường yếu ($\delta = 8,9$) ứng với 12H ở phía ngoài vòng, chùm tín hiệu ở trường mạnh ($\delta = -1,8$) ứng với 6H ở phía trong vòng. Cần nói thêm là 6 proton phía trong vòng được chắn mạnh đến mức làm cho chúng cộng hưởng ở trường mạnh hơn so với TMS (tín hiệu của chúng ở phía phải so với TMS độ cdhh âm). Một thí dụ khác, trên phổ ^1H NMR của 1,6-metano xiclodecapentaen (hình 6.8c) có hai nhóm tín hiệu: nhóm thứ nhất có tâm ở $\delta = 7,2$ có cường độ ứng với 8H, nhóm thứ hai ở

δ = 0,5 có cường độ ứng với 2H. Như thế ở [18]-annulen và 1,6-metano xiclođeca-pentaen, khi có từ trường ngoài, các electron π tạo thành dòng điện vòng và gây ra sự chắn bất đẳng hướng giống như ở benzen. Như vậy, chúng đều là các hợp chất thơm. Dựa vào những kết quả nêu trên, người ta đã sử dụng cộng hưởng từ hạt nhân như một phương pháp thực nghiệm thuận lợi và hiệu nghiệm để xác định xem một hợp chất có phải là thơm hay không.



Hình 6.8. a- Sự chắn bất đẳng hướng gây ra bởi dòng điện vòng ở nhân benzen; b- [18]-annulen; c- 1,6-metanoxiclođecapentaen.

Không chỉ vòng thơm mới gây ra sự chắn xa bất đẳng hướng. Các liên kết bội như C≡C, C=C, C=O, C=N, ... các cặp electron không tham gia liên kết và cả liên kết đơn cũng đều gây ra sự chắn xa bất đẳng hướng. Sự chắn bất đẳng hướng của liên kết ba, liên kết đôi và liên kết đơn được chỉ ra ở hình 6.9.



Hình 6.9. Sự chắn bất đẳng hướng của liên kết ba (a) ; liên kết đôi (b) và liên kết đơn (c); (+) vùng chắn; (–) vùng phản chắn.

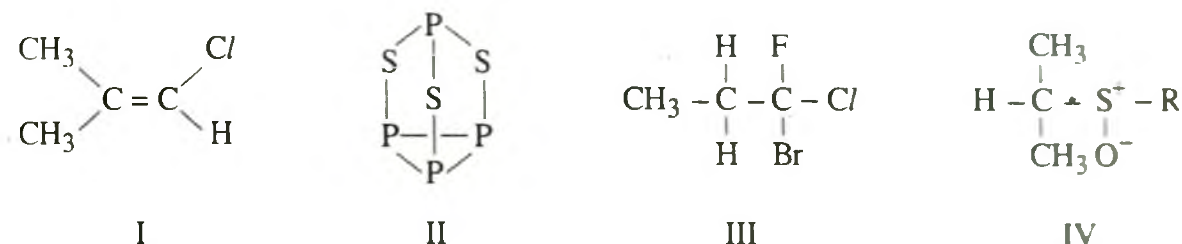
Proton của axetilen rơi vào vùng chắn nên tín hiệu của nó nằm ở trường mạnh hơn; proton của etilen rơi vào vùng phản chắn – tín hiệu của nó xuất hiện ở trường yếu hơn. Sự chắn bất đẳng hướng của nhóm cacbonyl (C=O) về hình thức giống như nhóm C=C (hình 6.9b) nhưng cường độ thì mạnh hơn, do đó proton của nhóm –CH=O bị phản chắn mạnh. Hơn thế, do sự hút electron của nhóm C=O, sự chắn tại chỗ ở proton của nhóm –CH=O cũng bị giảm. Vì hai yếu tố đó, tín hiệu của proton nhóm anđehit xuất hiện ở trường rất yếu (xem hình 6.7).

Sự chắn xa của liên kết đơn C–C được mô tả ở hình 6.9c, về hình thức giống với sự chắn của liên kết đôi nhưng về cường độ thì yếu hơn nhiều. Chính sự chắn xa của liên kết C–C giúp giải thích vì sao khi đưa thêm các nhóm ankyl vào CH_4, tín hiệu cộng hưởng của proton lại chuyển về phía trường yếu. Nói một cách khác, sự phản chắn của liên kết C–C đã làm cho tín hiệu của proton nhóm metyl thể hiện ở trường yếu hơn nhóm metylen, và ở trường yếu hơn cả là nhóm metin ($\delta_{CH} > \delta_{CH_2} > \delta_{CH_3}$, bảng 6.7).

Vì sự chắn xa là bất đẳng hướng cho nên cùng một nhóm nguyên tử có thể gây ra sự chắn đối với hạt nhân này nhưng lại phản chắn đối với hạt nhân kia. Do đó khi phân tích phổ NMR rất cần phải chú ý đến cấu trúc không gian của phân tử. Mặt khác, sự chắn bất đẳng hướng trong NMR sẽ rất có ích trong việc nghiên cứu hoá lập thể.

6.2.3. Hạt nhân tương đương về độ chuyển dịch hóa học

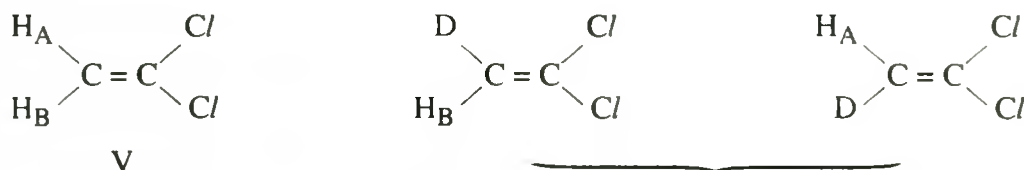
Như đã biết, độ chuyển dịch hoá học của mỗi hạt nhân không những phụ thuộc vào cấu tạo hoá học mà còn phụ thuộc vào vị trí không gian của nó trong phân tử. Để xét xem một hợp chất cho mấy nhóm tín hiệu NMR, cần thiết phải biết trong phân tử của nó có bao nhiêu nhóm hạt nhân giống nhau về cấu tạo hoá học và về vị trí không gian mà ta tạm gọi là các *hạt nhân tương đương*. Thí dụ, 4 nhóm metyl ở TMS là tương đương cho nên trên phổ ^1H NMR chỉ có một tín hiệu ứng với 12H và trên phổ ^{13}C NMR cũng chỉ có một tín hiệu cho 4 ^{13}C. Ở 1-clo-2-metylprop-1-en (I), hai nhóm metyl là không tương đương nên chúng cho hai tín hiệu khác nhau trên phổ ^1H NMR cũng như trên phổ ^{13}C NMR. Ở hợp chất P_4S_3 (II) có 3P tương đương và 1P khác biệt, vì thế trên phổ ^{31}P NMR có hai nhóm tín hiệu ở hai vị trí khác nhau.



Các hạt nhân có cùng độ chuyển dịch hoá học được gọi là các hạt nhân *tương đương về độ chuyển dịch hoá học*. Các hạt nhân có độ chuyển dịch hoá học khác

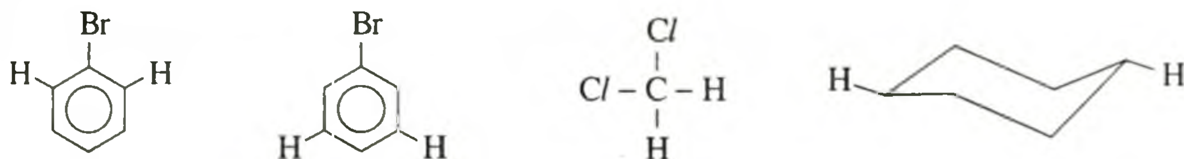
nhau gọi là các hạt nhân *không tương đương về độ chuyển dịch hoá học*. Không phải lúc nào cũng có thể dễ dàng nhận ra hai hạt nhân là tương đương về độ chuyển dịch hoá học. Thí dụ, liệu hai proton ở nhóm metylen trong hợp chất III có tương đương về độ chuyển dịch hoá học hay không? Cũng hỏi như vậy đối với 6H và 2 ^{13}C ở hai nhóm metyl trong hợp chất IV? Muốn nhận ra các hạt nhân tương đương về độ chuyển dịch hoá học, người ta thường dùng phương pháp thế (một cách hình thức).

Hãy áp dụng phương pháp thế đối với các proton H_A và H_B trong hợp chất 1,1-đicloeten (V). Khi thế H_A hoặc H_B bằng D ta được hai công thức đồng nhất tức là chỉ thu được một hợp chất duy nhất. Hai proton có tính chất như thế được gọi là hai proton *homotopic* (tạm dịch là *tương đẳng*), chúng tương đương về độ chuyển dịch hoá học.

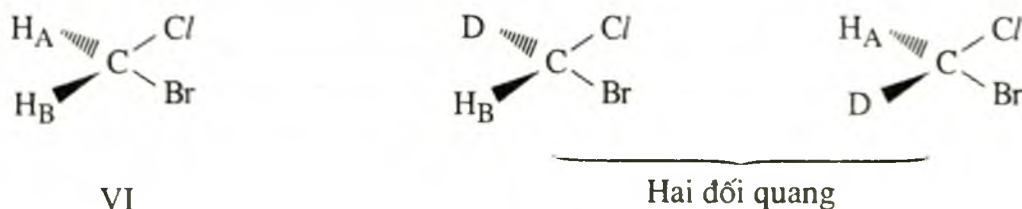


Chỉ là một chất duy nhất

Ở các hợp chất sau đây, hai proton được viết tách biệt là hai proton *tương đẳng*, chúng tương đương về độ chuyển dịch hoá học.



Ở hợp chất bromclometan (VI) khi thế H_A hoặc H_B bằng D ta được hai đối quang, vì thế hai proton H_A và H_B, được gọi là hai proton *enantiotopic* (tạm dịch là *đối đẳng*). Hai *proton đối đẳng* cũng tương đương về độ chuyển dịch hoá học. Trong thực tế, hai nhóm nguyên tử tương ứng ở hai đối quang có cùng độ chuyển dịch hoá học khi đo trong dung môi không quang hoạt.



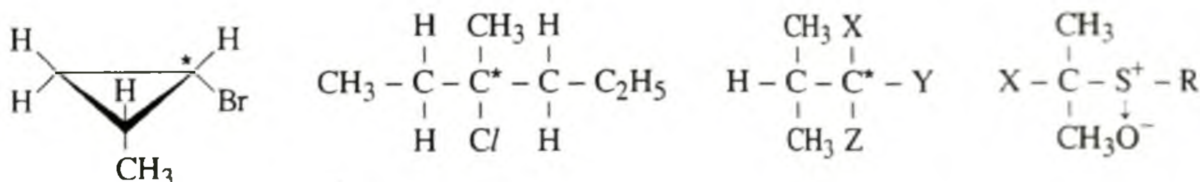
VI

Hai đối quang

Ở các hợp chất sau đây, các proton hoặc nhóm proton viết trên trục thẳng đứng là đối đẳng, chúng tương đương về độ chuyển dịch hoá học:



Ở hợp chất III, nếu lần lượt thế mỗi proton của nhóm metylen bằng đơteri sẽ không thu được hai công thức đồng nhất, cũng không thu được hai đối quang mà thu được hai đồng phân *đia*. Người ta gọi hai proton như thế là *proton đia (diastereotopic)*. Hai proton *đia* có độ chuyển dịch hoá học khác nhau, chúng không tương đương về độ chuyển dịch hoá học. Dưới đây là một số thí dụ về các proton không tương đương kiểu *đia*, đó là 2 proton nhóm metylen hoặc 2 nhóm metyl ở bên cạnh một nguyên tử bất đối.



Các proton *đia* không tương đương về độ chuyển dịch hoá học là một điều dễ hiểu, bởi vì dù ở cấu dạng nào chúng cũng khác nhau về vị trí tương đối so với các nhóm thế ở nguyên tử cacbon bất đối. Việc chuyển đổi giữa các cấu dạng do sự quay quanh liên kết C – C thường phụ thuộc vào nhiệt độ (xem mục 6.2.4d). Như vậy, để nhận ra các proton không tương đương cần thiết phải xem xét vị trí của chúng trong các cấu dạng có thể có của phân tử.

6.2.4. Các yếu tố ngoại phân tử ảnh hưởng đến độ chuyển dịch hoá học

a) Liên kết hiđro

Liên kết hiđro gây ra sự biến đổi đáng kể độ chuyển dịch hoá học của proton ở các nhóm OH, NH và đôi khi cả nhóm SH. Chẳng hạn, proton của nhóm OH ở ancol etylic khi đo ở dạng nguyên chất cộng hưởng ở $\delta = 5{,}4$, nhưng khi đo ở dung dịch loãng (0,2M) trong $CDCl_3$ thì cộng hưởng ở $\delta = 2{,}6$ nghĩa là ở trường mạnh hơn so với proton nhóm CH_2 (hình 6.12). Theo một số tác giả nếu ngoại suy cho trường hợp không có liên kết hiđro thì proton của nhóm OH ở ancol etylic cộng hưởng ở trường *còn mạnh hơn cả proton của nhóm* CH_3! Điều này có lẽ phải có nguyên nhân từ sự chắn xa của cặp electron tự do ở oxi. Liên kết hiđro tác động trực tiếp tới cặp electron này do đó làm giảm sự chắn xa và đẩy tín hiệu proton về phía trường yếu. Liên kết hiđro càng mạnh thì tín hiệu của proton càng chuyển về phía trường yếu. Thí dụ, proton nhóm hiđroxyl dạng enol của axetylaxeton cộng hưởng ở $\delta = 15{,}4$, ở các axit cacboxylic, liên kết hiđro (nhất là ở dạng đime) cũng góp phần làm cho tín hiệu của proton chuyển về trường yếu (ở khoảng 9 – 13 ppm).

Như đã biết, liên kết hiđro phụ thuộc nhiều vào bản chất của dung môi, nồng độ và nhiệt độ. Chính vì vậy, độ chuyển dịch hoá học của các "proton axit" (với nghĩa là các proton nhóm OH, NH) biến đổi trong một khoảng rộng (xem bảng 6.2). Do đó, để tìm tín hiệu của các "proton axit" chúng ta cần xét xem chúng có tạo liên

kết hiđro hay không, mức độ liên kết hiđro như thế nào.

Bảng 6.2. Độ chuyển dịch hoá học của các "proton axit"

Hợp chất	δ, ppm	Hợp chất	δ, ppm
R – OH	0,5 – 4,5	R – SH	1 – 2
Ar – OH	4,5 – 10	Ar – SH	3 – 4
RNH_2, R_2NH	1 – 5	>C=N – OH	9 – 12
$ArNH_2$, ArNHR	3 – 6	$RCONH_2$, RCONHR	5 – 12
RCOOH	9 – 13	≥C–OH...O=C<	7 – 16

b) Sự trao đổi proton

Proton liên kết với các dị tố như O, N... không những có khả năng tạo liên kết hiđro mà còn có khả năng trao đổi với proton của các tiểu phân xung quanh. Sự trao đổi proton cũng thể hiện rõ trên phổ NMR. Thí dụ, khi đo phổ của CH_3COOH trong H_2O người ta không nhận được tín hiệu của proton nhóm COOH và proton của nước một cách riêng rẽ mà nhận được một tín hiệu chung cho chúng. Đó là do tốc độ ion hoá nhanh đến mức mà sự trao đổi xảy ra khi proton ở vào trạng thái cộng hưởng:

$CH_3COOH + H_2O$  $CH_3COO^- + H_3O^+$

Khi đo phổ ^1H NMR của NH_3 trong dung dịch, người ta cũng không tách biệt được tín hiệu của proton NH và proton OH mà chỉ nhận được một tín hiệu chung do sự trao đổi giữa chúng.

c) Ảnh hưởng của dung môi

Khi thay dung môi CCl_4 bằng $CDCl_3$, độ chuyển dịch hoá học của proton liên kết với cacbon chỉ thay đổi không đáng kể (± 0,1 ppm). Còn khi chuyển sang các dung môi phân cực hơn như CD_3OD, CD_3COCD_3, ... thì độ chuyển dịch hoá học thay đổi khoảng ± 0,3 ppm. Thay CCl_4 hoặc $CDCl_3$ bằng benzen, cdhh thay đổi trong một khoảng rộng hơn nhiều (± 1 ppm). Sở dĩ như vậy là vì hệ electron π của benzen gây ra sự chắn bất đẳng hướng rất mạnh, có thể làm cho proton của chất tan hoặc bị chắn, hoặc bị phản chắn so với khi ở trong các dung môi khác.

Các dung môi dùng trong phương pháp NMR đều đã được đơteri hoá. Tuy nhiên, những proton còn sót lại (chưa bị đơteri hoá) thường vẫn cho tín hiệu trên phổ. Ngoài ra, vết nước trong dung môi cũng có thể gây ra tín hiệu trên phổ ^1H NMR. Tín hiệu cacbon-13 của dung môi cũng xuất hiện trên phổ ^{13}C NMR. Những tín hiệu của dung môi được chỉ ra ở bảng 6.3.

Bảng 6.3. Dung môi dùng trong cộng hưởng từ hạt nhân

Dung môi	^1H NMR, δ (ppm)		^{13}C NMR		$t^o nc$ *	$t^o s$ *
	^1H còn sót	Nước ẩm	δ (ppm)	Độ bội, $J(^{13}C, D)$, (Hz)	(^oC)	(^oC)
$[D_6]$ Axeton (CD_3COCD_3)	2,04	~2,75	29,3 206,3	septet, 20 multiplet, < 1	-95	56
$[D_3]$ Axetonitril (CD_3CN)	1,93	~2,2	1,3 117,7	septet, 21 multiplet, < 1	- 45	82
Axit $[D_4]$ Axetic (CD_3COOD)	2,03 11,53		20,0 178,4	septet, 20 multiplet, < 1	17	118
$[D_6]$ Benzen,(C_6D_6)	7,27		128,0	triplet, 24	6	80
$[D_1]$ Bromofom ($CDBr_3$)	6,83		10,2	triplet, 31,5	8	150
Carbon tetraclorua (CCl_4)	-		96,0	singlet	- 23	77
Carbon disunfua (CS_2)	-		192,8	singlet	- 112	46
$[D_1]$ Clorofom ($CDCl_3$)	7,24	~1,6	77,0	triplet, 32	- 64	61
$[D_2]$ Diclorometan (CD_2Cl_2)	5,32		53,5	quintet, 27	- 97	40
$[D_6]$ Dimetylsunfoxit (CD_3SOCD_3)	2,49	~3,3	39,7	septet, 21	19	189
$[D_8]$ Dioxane ($C_4D_8O_2$)	3,58		66,5	quintet, 22	12	102
$[D_{18}]$ Hexametyl phosphoric triamit $[(CD_3)_2N]_3PO$	2,53		35,8	septet, 21	7	233
$[D_4]$ Metanol (CD_3OD)	3,35 4,78	~4,88	49,3	septet, 21	- 98	64
$[D_5]$ Nitrobenzen ($C_6D_5NO_2$)	7,50;7,67 8,11				6	211
$[D_2]$ Nước, (D_2O)	4.65		-	-	0	100
$[D_5]$ Pyridin (C_5D_5N)	7,19 7,55 8,71		123,5 135,5 149,5	triplet, 25 triplet, 24 triplet, 27	- 42	115
$[D_2]$ Tetracloroetan 1,1,2,2- ($C_2D_2Cl_4$)	6,00				- 44	146
$[D_8]$ Tetrahydrofuran (C_4D_8O)	1,73 3,58		25,5 67,7	quintet, 21 quintet, 22	- 108	66
$[D_8]$ Toluen ($C_6D_5CD_3$)	2,30 7,19				- 95	111
$[D_1]$ Trifluoroaxetic axit, (CF_3COOD)	11,5		116,5 164,4	quartet, $^1J(C, F)$ 283 quartet, $^2J(C, F)$ 44	- 15	72
$[D_{12}]$ Xiclohexan (C_6D_{12})	1,42				7	81

* Giá trị lấy của dung môi chưa đơteri hoá

d) Ảnh hưởng của nhiệt độ

Vị trí tín hiệu cộng hưởng của các proton liên kết với cacbon thường rất ít bị ảnh hưởng bởi nhiệt độ. Độ chuyển dịch hoá học của các proton trong các nhóm OH, NH, SH lại phụ thuộc nhiều vào sự thay đổi nhiệt độ. Nhiệt độ tăng làm đứt các liên kết hiđro, do đó làm cho tín hiệu của các proton của các nhóm đó chuyển dịch về phía trường mạnh.

Nhiệt độ ảnh hưởng tới tốc độ quay của các nhóm nguyên tử trong phân tử do đó ảnh hưởng tới tốc độ chuyển đổi giữa các cấu dạng. Nếu tốc độ chuyển đổi giữa các cấu dạng là nhỏ, thời gian sống của mỗi cấu dạng đủ lớn thì máy phổ có thể ghi lại được tín hiệu cộng hưởng riêng biệt của mỗi cấu dạng. Khi tốc độ quay lớn, đời sống của mỗi cấu dạng rất ngắn, ta chỉ thu được một tín hiệu chung do kết quả trung bình hoá các tín hiệu riêng. Thí dụ, trên phổ ^1H NMR của đimetyl fomamit ở nhiệt độ thường có hai tín hiệu ứng với hai nhóm metyl không tương đương. Đến 92°C vẫn còn phân biệt được rõ hai tín hiệu đó, nhưng khi tăng dần nhiệt độ, hai tín hiệu đó xít dần và hoà nhập vào nhau ở nhiệt độ 145°C. Trên phổ ^1H NMR của xiclohexan ở nhiệt độ thường chỉ có 1 vân cộng hưởng ở 1,44 ppm chung cho cả 12 proton, nhưng ở -60 °C thì 6 proton H_e cộng hưởng ở 1,6 ppm, còn 6 proton H_a cộng hưởng ở 1,1 ppm. Trên phổ ^1H NMR của phức $(\eta^1\text{-Cp})(\eta^5\text{-Cp})Fe(CO)_2$ ở 30 °C có 2 tín hiệu tương ứng với 2 nhóm C_5H_5, nhưng ở -100°C lại có 4 cụm tín hiệu cộng hưởng (hình 6.42).

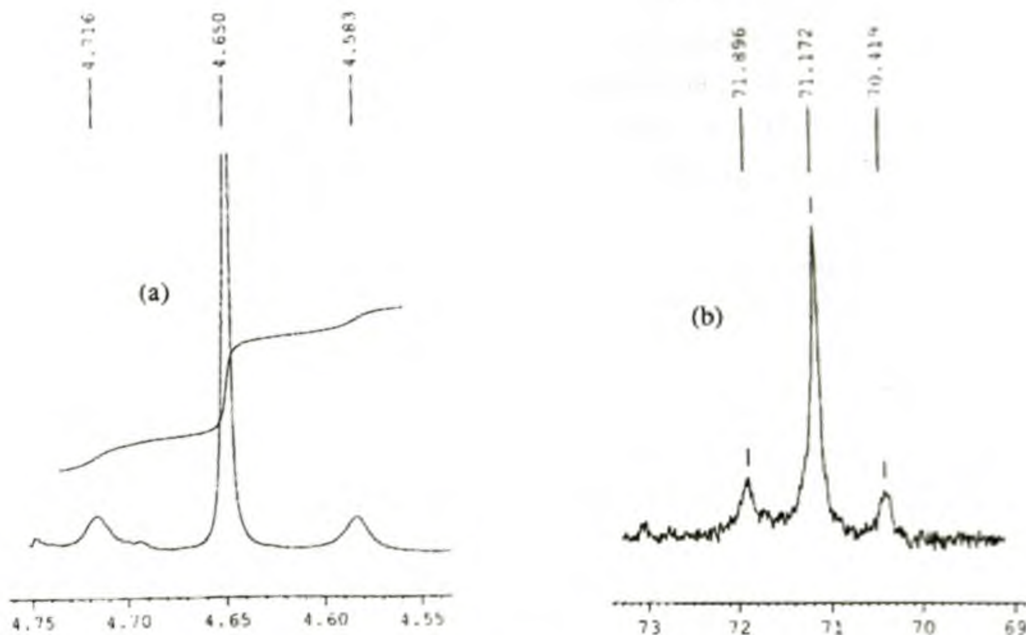
6.3. TƯƠNG TÁC SPIN-SPIN

6.3.1. Bản chất của tương tác spin-spin

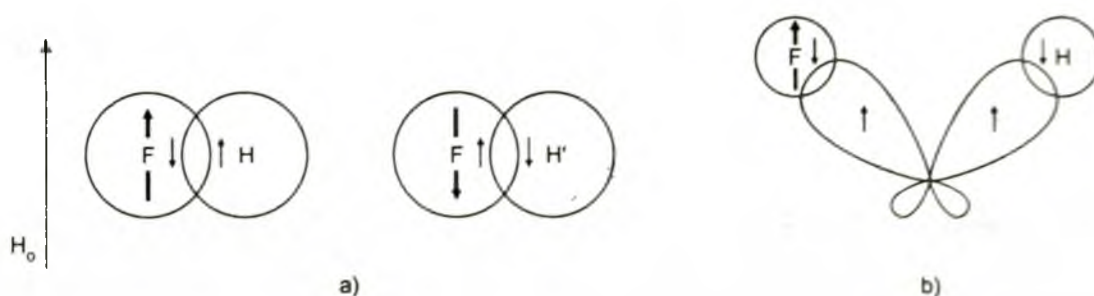
Như ở mục 6.2.3 đã nêu, các hạt nhân tương đương về cấu tạo hoá học trong phân tử sẽ cho một cụm tín hiệu cộng hưởng mà ta gọi là một ***vân cộng hưởng***. Hình dạng và độ bội của vân cộng hưởng đó phụ thuộc vào các hạt nhân khác có mặt trong phân tử. Ví dụ, 4 proton ở etilen không phối trí cho 1 vân cộng hưởng chỉ gồm 1 hợp phần duy nhất (gọi là *vân đơn*). Khi phối trí trong muối Xayze, 4 proton đó cũng vẫn là tương đương nhưng lại cho một vân phổ gồm 1 tín hiệu trung tâm với cường độ lớn và 2 tín hiệu vệ tinh với cường độ nhỏ (hình 6.10a). Hai nguyên tử C ở muối Xayze là tương đương, nhưng chúng cũng cho một vân phổ có hình dạng tương tự: gồm 1 tín hiệu trung tâm và 2 tín hiệu vệ tinh (hình 6.10b).

Nguyên nhân gây nên sự tách tín hiệu cộng hưởng thành nhiều hợp phần là do tương tác của các hạt nhân có từ tính ở cạnh nhau. Tương tác đó được thực hiện qua các electron liên kết. Thí dụ như tương tác giữa hai hạt nhân ^1H và ^{19}F được trình bày ở hình 6.11.

Hai hạt nhân H và F đều có I = 1/2 nên đều có hai cách định hướng (α và β) trong từ trường B_0. Momen từ của hạt nhân F gây ra sự phân cực từ đối với electron quanh nó. Tác dụng đó được truyền tới hạt nhân H nhờ các electron liên kết, tuân thủ



Hình 6.10. Phổ NMR của $[Pt(C_2H_4)Cl_3]^-$ (a) tín hiệu proton; (b) tín hiệu cacbon.



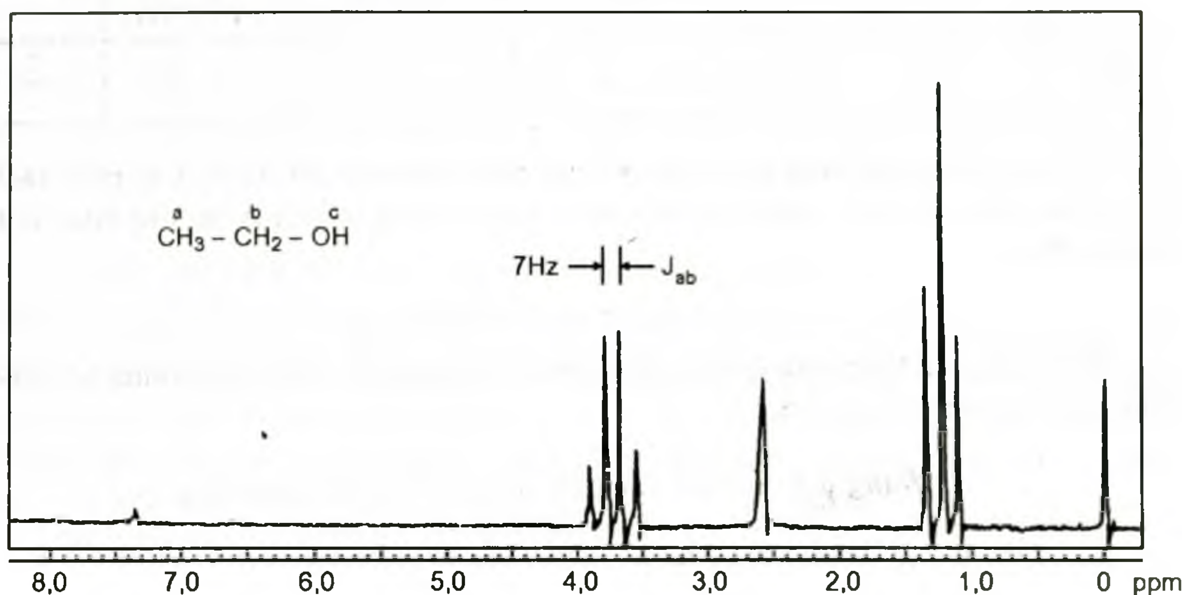
Momen từ hạt nhân ; Sự phân cực từ của electron

Hình 6.11. Tương tác spin-spin a) phân tử HF, b) nhóm >CHF.

nguyên lí Pauli và quy tắc Hund. Theo đó, đối với các obitan khác tâm (các obitan của hai nguyên tử xen phủ nhau tạo ra liên kết, chẳng hạn ở hình 6.11a) thì sự phân cực từ là đối song song, còn đối với các obitan suy biến cùng tâm (thí dụ các obitan lai hoá của C, hình 6.11b) thì sự phân cực từ là song song. Như vậy, cùng một từ trường ngoài B_o như nhau, nhưng hạt nhân H chịu thêm ảnh hưởng từ trường của $F_{(\alpha)}$, còn hạt nhân H' chịu thêm ảnh hưởng từ trường của $F_{(\beta)}$. *Kết quả là H và H' sẽ cộng hưởng ở hai tần số khác nhau một chút, nghĩa là tín hiệu của H ở HF bị tách thành hai hợp phần với tỉ lệ cường độ 1:1*. Tương tự như thế, momen từ của $H_{(\alpha)}$ và $H_{(\beta)}$ cũng gây ảnh hưởng khác nhau đến từ trường hạt nhân F. *Hậu quả là tín hiệu cộng hưởng của F cũng bị tách thành hai hợp phần với tỉ lệ cường độ là 1:1*. Người ta nói

giữa hai hạt nhân H và F có ***tương tác spin-spin***. Các hạt nhân tương tác spin-spin với nhau hợp thành một hệ spin. Trong cuốn sách này tương tác spin-spin được viết tắt là ttss.

Hãy xét phổ của etanol ở hình 6.12. Tín hiệu của nhóm CH_2 gồm 4 hợp phần, gọi là *vân bốn* (quarted, q); tín hiệu của nhóm CH_3 gồm 3 hợp phần, gọi là *vân ba* (triplet); tín hiệu của nhóm OH chỉ gồm 1 hợp phần thì được gọi là *vân đơn* (singlet). (Nếu một tín hiệu gồm 2 hợp phần thì được gọi là *vân đôi*, doublet, d).



Hình 6.12. Phổ ^{1}H NMR của etanol trong $CDCl_3$.

Vân phổ ở 2,6 ppm là thuộc proton của nhóm OH (H_c) (vị trí vân đó thay đổi theo môi trường). Vân ba ở 1,22 ppm (trường mạnh hơn) thuộc các proton của nhóm CH_3 (H_a, xa nhóm hút electron). Vân bốn (quartet) ở 3,70 ppm (trường yếu hơn) thuộc các proton ở gần nhóm hút electron, tức các proton nhóm CH_2 (H_b).

Vì sao tín hiệu của nhóm CH_3 bị tách thành ba hợp phần, còn tín hiệu của nhóm CH_2 thì bị tách thành 4 hợp phần? Ta có thể giải thích như sau: các proton nhóm CH_2 (H_b) có 4 cách định hướng ứng với ba tổng spin ($\sum I$) khác nhau (1, 0, – 1). Hai cách định hướng αβ và βα là suy biến bởi vì chúng không khác nhau về mặt năng lượng (bảng 6.4) nên cả thảy chỉ có 3 mức năng lượng. Tỉ số các hạt nhân ở ba mức này là 1: 2: 1. Do đó, nhóm CH_2 làm tách tín hiệu cộng hưởng của nhóm CH_3 (H_a) thành 3 hợp phần với tỉ số cường độ là 1 : 2 : 1 (hình 6.12).

Ba proton nhóm CH_3 có tới 8 cách định hướng khác nhau, nhưng vì các cách tổ hợp ααβ, αβα, βαα là suy biến (cùng mức năng lượng), ba tổ hợp αββ, βαβ, ββα cũng suy biến, nên cả thảy chỉ có 4 mức năng lượng khác nhau ứng với 4 tổng spin khác nhau là $\frac{3}{2}, \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}, -\frac{3}{2}$ (bảng 6.4). Số hạt nhân ở 4 mức năng lượng đó tỉ lệ

với 1: 3: 3: 1. Do đó nhóm CH_3 làm tách tín hiệu cộng hưởng của nhóm CH_2 (H_b) thành 4 hợp phần với tỉ lệ cường độ là 1: 3: 3: 1 (hình 6.12).

Bảng 6.4. Các cách định hướng spin ở nhóm CH_2 và nhóm CH_3

	Hai proton nhóm CH_2			Ba proton nhóm CH_3			
Các tổ hợp	↑↑(α, α)	↑↓ (αβ) ↓↑ (βα)	↓↓ (ββ)	↑↑↑ (ααα)	↑↑↓(ααβ) ↑↓↑ (αβα) ↓↑↑ (βαα)	↑↓↓ (αββ) ↓↑↓ (βαβ) ↓↓↑ (ββα)	↓↓↓ (βββ)
ΣI	+ 1	0	− 1	$+\frac{3}{2}$	$+\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	$-\frac{3}{2}$

Trong trường hợp tổng quát hơn, khi tín hiệu của một hạt nhân A bị phân tách bởi các hạt nhân K thì số vạch (số hợp phần) thuộc vân phổ của A (n_A) sẽ được tính bởi biểu thức:

$$n_A = 1 + 2\sum S_K \qquad (6.5)$$

Ở đây $\sum S_K$ là tổng spin của các hạt nhân đồng nhất K. Ta có thể minh hoạ cho biểu thức trên như ở bảng 6.5.

Bảng 6.5. Sự tách vân phổ do ttss ở một vài hợp chất

Phân tử	Nhóm bị tách (A)	Nhóm gây tách (K)	$\sum S_K$	n_A
CH_3CH_2OH	CH_3	CH_2	1	3
CH_3CH_2OH	CH_2	CH_3	3/2	4
PF_3	P	F	3/2	4
PF_3	F	P	1/2	2
$(CH_3)_4N^+$	CH_3	N	1	3

Như vậy, *việc tách tín hiệu cộng hưởng của một hạt nhân không phải do chính hạt nhân đó mà do các hạt nhân có từ tính khác tương tác spin-spin với nó gây nên* và *chỉ các hạt nhân không tương đương từ mới gây tách tín hiệu của nhau, còn các hạt nhân tương đương từ thì không gây tách tín hiệu của nhau.*

Trở lại với phổ proton của muối Xayze ở hình 6.10, bây giờ ta có thể giải thích sự tách vân phổ cộng hưởng của 4 proton của etilen phối trí với platin như sau. Các đồng vị ^{194}Pt, ^{196}Pt, ^{198}Pt có hàm lượng tự nhiên tổng cộng là 66,4% nhưng đều có spin bằng không. Vì vậy tín hiệu cộng hưởng proton của các phân tử etilen phối trí với các đồng vị đó không bị tách và thể hiện bởi tín hiệu trung tâm với cường độ lớn (66,4%) ở 4,650 ppm. Đồng vị ^{195}Pt chiếm 33,6% có spin bằng 1/2 nên gây tách tín hiệu proton của các phân tử etilen phối trí với nó thành 2 hợp phần gọi là 2 tín hiệu vệ tinh ở 4,583 và 4,716 ppm với cường độ tổng cộng 33,6%.

6.3.2. Hằng số tương tác spin-spin (hằng số tách)

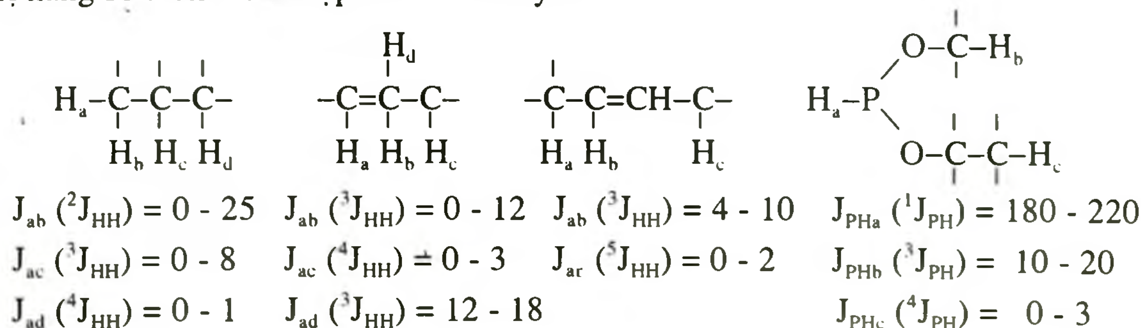
Khoảng cách giữa hai hợp phần (tính ra Hz) bị tách ra bởi ttss được kí hiệu là J. Thí dụ, ở hình 6.12, khoảng cách giữa các hợp phần ở vân bốn (nhóm CH_2) và ở vân ba (nhóm CH_3) đều bằng 7 Hz. Nó được viết là $J(H_a,H_b)$ = 7 Hz, viết gọn là J_{ab} = 7 Hz. Khoảng cách giữa 2 tín hiệu vệ tinh ở hình 6.10 là: (4,583 - 4,716) x 500 = 66.5 Hz (phổ đo trên máy 500 MHz). Nó được kí hiệu là J_{PtH} = 66,5 Hz.

Khi chuyển từ máy phổ này sang máy phổ khác, tần số của mỗi vân phổ có thể thay đổi nhưng giá trị J luôn luôn không đổi. Vì thế J được gọi là ***hằng số tương tác spin-spin***, hoặc còn gọi là ***hằng số tách.*** Hiện tượng tương tác spin-spin về hình thức giống như sự ghép đôi spin (hình 6.11), vì thế người ta còn gọi là sự ghép spin. Tuy nhiên, không nên vì thế mà dùng từ "hằng số *ghép*" để đặc trưng cho sự *tách* tín hiệu cộng hưởng thành các hợp phần.

Độ lớn của hằng số tách J phụ thuộc vào những yếu tố nào?

Giá trị của J phụ thuộc trước hết vào *bản chất của hai hạt nhân* tương tác. Để chỉ rõ các hạt nhân tương tác gây ra sự tách vân phổ, người ta ghi phía dưới bên phải J kí hiệu của các hạt nhân đó, thí dụ $J_{HH'}$, J_{HF}, J_{HP} ... Ở các hợp chất hữu cơ, $J_{HH'}$ biến đổi từ 0 đến vài chục Hz trong khi đó J_{HC} biến đổi từ 0 đến hàng trăm còn J_{HP} đến hàng vài trăm Hz (chi tiết xem các bảng 6.10).

Tương tác spin-spin giữa các hạt nhân được truyền qua các cặp electron ghép đôi (liên kết) vì thế hằng số ttss phải phụ thuộc vào *số liên kết và bản chất các liên kết* ngăn giữa hai hạt nhân tương tác. Khi số liên kết ngăn giữa hai hạt nhân tương tác tăng thì J giảm. *Thường thì ttss chỉ đáng kể khi nó truyền qua không quá 3 liên kết σ. Nhưng nếu trong mạch có cả liên kết π thì ttss có thể phát huy tác dụng qua 4 hoặc 5 liên kết.* Để chỉ rõ số liên kết ngăn giữa hai hạt nhân tương tác người ta dùng chữ số đặt phía trên bên trái kí hiệu J. Hãy xem cách ghi các kí hiệu và sự biến đổi giá trị hằng số tách ở các hợp chất dưới đây.



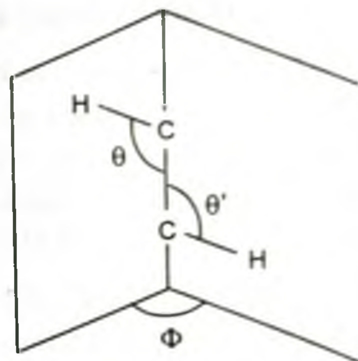
J_{ab} ($^2J_{HH}$) = 0 - 25	J_{ab} ($^3J_{HH}$) = 0 - 12	J_{ab} ($^3J_{HH}$) = 4 - 10	J_{PHa} ($^1J_{PH}$) = 180 - 220
J_{ac} ($^3J_{HH}$) = 0 - 8	J_{ac} ($^4J_{HH}$) ≐ 0 - 3	J_{ac} ($^5J_{HH}$) = 0 - 2	J_{PHb} ($^3J_{PH}$) = 10 - 20
J_{ad} ($^4J_{HH}$) = 0 - 1	J_{ad} ($^3J_{HH}$) = 12 - 18		J_{PHc} ($^4J_{PH}$) = 0 - 3

Hằng số tách J rất *nhạy cảm với sự thay đổi cấu trúc không gian của phân tử.* Chẳng hạn, hằng số tách vixinal, ^3J, thay đổi theo độ lớn góc nhị diện, φ, giữa hai liên kết C–H, theo độ dài liên kết C–C ngăn giữa chúng và theo độ lớn góc hoá trị θ và θ' (hình 6.13). Thí dụ:

$0^o \leq \phi < 90^o$ thì $^3J_{HH} = 8{,}5\cos^2\phi - 0{,}28$;

$90^o \leq \phi \leq 180^o$ thì $^3J_{HH} = 9{,}5\cos^2\phi - 0{,}28$;

Tương tác spin - spin ^{13}C - ^2H (^{13}C - D) chỉ gặp trong các hợp chất đơteri hóa. Vì đơteri có spin hạt nhân bằng 1, nên số vạch tách bởi nó là lớn hơn so với bởi proton (xem mục 6.3.1, công thức 6.5), thêm nữa tỉ lệ cường độ giữa các vạch bị tách ra cũng khác so với trường hợp của proton. Ví dụ khi sử dụng dung môi là $CDCl_3$, trên phổ ^{13}C NMR luôn có tín hiệu của dung môi là một vân ba với cường độ tương đối là 1: 1: 1 ở 77 - 78 ppm. Vân ba đó là tín hiệu của ^{13}C bị tách ra bởi tương tác với D. Với dung môi là d_6 - DMSO tín hiệu của hai cacbon tương đương thể hiện bởi vân bảy với cường độ tương đối là 1: 3: 6: 7: 6: 3: 1 ở 40 ppm. Vị trí tín hiệu của ^{13}C ở một số dung môi thông thường đơteri hóa (δ_C, ppm) là như sau (giá trị trong dấu ngoặc chỉ độ bội).



Hình 6.13. Các góc hợp bởi hai liên kết C–H vixinal.

Dung môi	Axeton	Axetonitril	Benzen	Cloroform	DMSO	Metanol
Đơteri hóa	29,8 (7)	1,2 (7)	128 (3)	77 (3)	39,7 (7)	49,0 (7)
Không đơteri hóa	30,5 (4)	1, 6 (4)	128,5 (2)	77,2 (2)	40,6 (4)	49,9 (4)

Tương tác ^{13}C - ^{13}C không gặp ở các hợp chất thông thường bởi vì hàm lượng ^{13}C trong tự nhiên chỉ chiếm 1,1 % do đó xác suất để hai nguyên tử ^{13}C liên kết trực tiếp với nhau trong một phân tử là rất nhỏ bé. Tuy nhiên trong những nghiên cứu riêng biệt trong lĩnh vực hóa sinh, người ta tạo ra những hợp chất mà ^{13}C đã được làm giàu. Khi đó có thể quan sát thấy sự tách vân phổ do tương tác ^{13}C - ^{13}C. Nếu một nguyên tử $^{13}C_x$ liên kết trực tiếp với một nguyên tử $^{13}C_y$ thì hằng số tách $J_{C_xC_y}$ được tính dựa vào phần trăm obitan s trong trạng thái lai hóa của chúng:

$$^1J_{C_xC_y} = 0{,}073\ (\%, S_x)\ (\%, S_y) - 17\ (Hz)$$

Chẳng hạn hằng số tách giữa Csp^2 và Csp^3 ở toluen tính được là 43 Hz còn giá trị đo được là 44 Hz. Khi có những nhóm thế âm điện đính với cacbon đang xét thì giá trị J sẽ thay đổi nhiều so với tính toán nhưng cũng không vượt qúa 180 Hz.

Tương tác ^1H - ^{31}P và ^1H - ^{19}F là những tương tác thường gặp. Giá trị hằng số tách của chúng được ghi trong bảng 6.6. (^{31}P và ^{19}F đều có spin 1/2).

Bảng 6.6. Hằng số tách đối với các ttss ^{1}H - ^{19}F và ^{1}H - ^{31}P

Cấu trúc	J_{PH}	Cấu trúc	J_{FH}
Photphin	$^{1}J_{PH}$ 180 - 200, $^{2}J_{PH}$ 0 - 15, $^{3}J_{PCCH}$ 13 - 41	> CHF	45 - 52
		>C=CHF	72 - 90
Photphin oxit	$^{1}J_{PH}$ 200 - 750, $^{2}J_{PH}$ 5 - 25, $^{3}J_{PCCH}$ 14 - 30	H_3C–CF<	20 - 24
		>HC–CF<	0 - 45
Muối photphonium	$^{1}J_{PH}$ 400 - 900, $^{2}J_{PH}$ 10 - 18	–HC=CF-*cis*	3 - 20
Photphit	$^{3}J_{POCH}$ 5 - 14	–HC=CF-*trans*	12 - 53
Photphat	$^{3}J_{POCH}$ 5 - 20	C_6H_5F (*o, m, p*)	0 - 11

6.4. PHỔ ¹H NMR VÀ ¹³C NMR CỦA HỢP CHẤT HỮU CƠ [87, 93, 94]

Đa số các loại hợp chất hữu cơ đều đã được sử dụng làm phối tử trong hoá học phức chất. Trong nhiều trường hợp, việc phân tích phổ ^{1}H NMR và phổ ^{13}C NMR của phức chất chính là phân tích phổ của các phân tử hoặc nhóm hữu cơ phối trí. Vì vậy trước hết phải nắm vững những đặc điểm cơ bản về phổ của các hợp chất hữu cơ.

6.4.1. Độ chuyển dịch hoá học của proton

Độ chuyển dịch hoá học của proton đính với cacbon no được dẫn ra ở bảng 6.7.

Bảng 6.7. Độ chuyển dịch hoá học của proton đính với C no, δ, ppm

	Proton nhóm metyl	δ_H	Proton nhóm metylen	δ_H	Proton nhóm metin	δ_H
C	CH_3–R	0,9	R–CH_2–R	1,4	>CH–R	1,5
	CH_3–C–C=C	1,1	R–CH_2–C–C=C	1,7		
	CH_3–C–O	1,3	R–CH_2–C–O	1,9	>CH–C–O	2,0
	CH_3–C–N	1,1	R–CH_2–C–N	1,4		
	CH_3–C–NO_2	1,6	R–CH_2–C–NO_2	2,1		
	CH_3–C=C	1,6	R–CH_2–C=C	2,3		
	CH_3–Ar	2,3	R–CH_2–Ar	2,7	>CH–Ar	3,0
	CH_3–C=C–C=O	2,0	R–CH_2–C=C–C=O	2,4	>CH–C=C	2,5
	C=C(CH_3)–C=O	1,8	C=C(CH_2–R)–C=O	2,4		
	CH_3–C≡C	1,8	R–CH_2–C≡C	2,2	>CH–C≡C	2,6
	CH_3–CO–R	2,2	R–CH_2–CO–R	2,4	>CH–CO–R	2,7
	CH_3–CO–Ar	2,6	R–CH_2–CO–Ar	2,9	>CH–CO–Ar	3,3

Bảng 6.7. (tiếp theo)

	Proton nhóm metyl	δ_H	Proton nhóm metylen	δ_H	Proton nhóm metin	δ_H
	CH_3–CO–OR	2,0	R–CH_2–CO–OR	2,2	>CH–CO–OR	2,5
	CH_3–CO–OAr	2,4	R–CH_2–CO–Hal	2,5–3,0	>CH–CO–N	2,4
	CH_3–CO–N	2,0	R–CH_2–CO–N	2,2	>CH–C=N	2,6
	CH_3–CO–Hal	2,5	R–CH_2–C≡N	2,3	>CH–C≡N	2,7
	CH_3–C=N–	2,0	–C=C–CH_2–C=C	2,6		
N	CH_3–N	2,3	R–CH_2–N	2,5	>CH–N	2,8
	CH_3–N–Ar	3,0	R–CH_2–N=	3,0–3,4		
	CH_3–N–CO–R	2,9	R–CH_2–N–CO–R	3,2	>CH–N–CO–R	4,0
	CH_3–N^+	3,3	R–CH_2–N^+	3,3		
	CH_3–N=	3,4	R–CH_2–NO_2	4,4	>CH–NO_2	4,7
O			R–CH_2–OH	3,6	>CH–OH	3,9
	CH_3–OR	3,3	R–CH_2–OR	3,4	>CH–OR	3,7
	CH_3–O–C=C	3,8	R–CH_2–O–C=C	3,7		
	CH_3–OAr	3,8	R–CH_2–OAr	4,3	>CH–OAr	4,5
	CH_3–O–CO–R	3,7	R–CH_2–O–CO–R	4,1	>CH–O–CO–R	4,8
			RO–CH_2–OR	4,8		
			ArO–CH_2–CO–	4,5–4,7(*)		
X	CH_3–Hal	1,5–4,2	R–CH_2–F	4,4		
			R–CH_2–Cl	3,6	> CH–Cl	4,2
			R–CH_2–Br	3,5	>CH–Br	4,3
			R–CH_2–I	3,2	>CH–I	4,3
	CH_3–Si	0,0	R–CH_2–Si	0,5	>CH–Si	1,2
	CH_3–S	2,1	R–CH_2–S	2,4	>CH–S	3,2
	CH_3–S(O)R	2,5	S–CH_2–CO–	4,0–4,2(*)		
	$CH_3S(O_2)R$	2,8	R–CH_2–$S(O_2)$R	2,9		
			RS–CH_2–SR	4,2		

(*) Giá trị do chúng tôi thu được từ thực nghiệm.

Proton đính với cacbon không no cộng hưởng ở trường yếu hơn so với proton đính với cacbon no (cdhh lớn hơn, bảng 6.8).

Bảng 6.8. Độ chuyển dịch hoá học của proton đính với C liên kết đôi, hoặc ba

Proton	δ	Proton	δ	Proton	δ
>C=CH–	4,5 – 6,0	–CH=C–N	3,7 – 5,0	H–CO–O–	8,0 – 8,2
>C=CH–CO–	5,8 – 6,7	>C=CH–N	5,7 – 8,0	H–CO–N–	8,0 – 8,2
–CH=C–CO–	6,5 – 8,0	–CH=N–N(*)	7,5 – 8,5	–C≡C–H	1,8 – 3,1
–CH=C–O–	4,0 – 5,0	R–CH=O	9,4 – 10,0	>C=C=CH–	4,0 – 5,0
>C=CH–O–	6 – 8,1	Ar–CH=O	9,7 – 10,5	Ar–H	6,0 – 9,0

(*) Ở nhiều dãy hiđrazon ArCH=N–N– chúng tôi đo được $\delta_{CH=N}$ là 8 ÷ 10 ppm.

Độ cdhh của các proton ở benzen là 7,27 ppm. Độ cdhh của các proton ở các dẫn xuất của benzen có thể tính được nhờ công thức 6.6:

$$\delta_{H_i} = 7,27 + \Sigma Z_i \qquad (6.6)$$

Trong đó Z_i là số gia mà mỗi nhóm thế gây ra đối với các vị trí *ortho, meta* và *para* so với nó. Bảng 6.9 cho biết Z_i đối với các nhóm thường gặp.

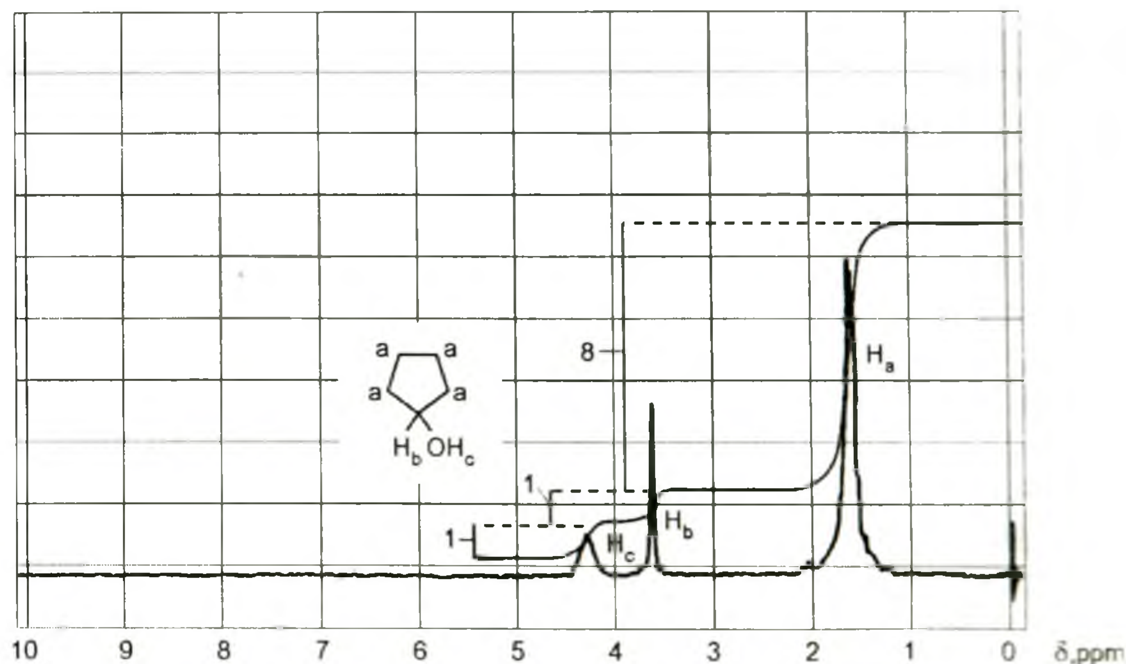
Bảng 6.9. Số gia Z_i đối với các nhóm thế đính với nhân benzen

R	Z_{ortho}	Z_{meta}	Z_{para}	R	Z_{ortho}	Z_{meta}	Z_{para}
–H	0	0	0	$–NH_2$	– 0,76	– 0,25	– 0,63
$–CH_3$	– 0,16	– 0,09	– 0,17	$–NHCH_3$	– 0,80	– 0,30	– 0,60
$–CH_2–CH_3$	– 0,15	– 0,06	– 0,18	$–N(CH_3)_2$	– 0,60	– 0,10	– 0,62
$– CH(CH_3)_2$	– 0,14	– 0,09	–0,18	$–NH_3^+$	0,40	0,20	0,20
$–C(CH_3)_3$	– 0,09	– 0,05	– 0,23	$–N(CH_3)_3^+$	0,69	0,36	0,31
$–CH_2Cl$	0,00	0,01	0,00	$–NHCOCH_3$	0,2	– 0,07	– 0,28
$–CH_2OH$	– 0,07	– 0,07	– 0,07	–NO	0,58	0,31	0,37
$–CH_2NH_2$	0,01	0,01	0,01	$–NO_2$	0,94	0,18	0,39
$–CH=CH_2$	0,06	– 0,03	– 0,10	–SH	– 0,08	– 0,16	– 0,22
$–C_6H_5$	0,30	0,12	0,10	$–SCH_3$	– 0,08	– 0,10	– 0,24
–C≡CH	0,15	– 0,02	– 0,01	$–SC_6H_5$	0,06	– 0,09	– 0,15
–CH=O	0,58	0,20	0,26	$–SO_2–OH$	0,64	0,26	0,36
$–COCH_3$	0,62	0,10	0,25	$–SO_2NH_2$	0,66	0,26	0,36
$–COC_6H_5$	0,47	0,13	0,22	–OH	– 0,56	– 0,13	– 0,45
–COOH	0,85	0,16	0,25	$–OCH_3$	– 0,46	– 0,10	– 0,41
$–COOCH_3$	0,71	0,08	0,20	$–OCOCH_3$	– 0,25	0,03	– 0,13
$–COOC_6H_5$	0,90	0,17	0,27	$–OCOC_6H_5$	– 0,09	0,09	– 0,08
$–CONH_2$	0,65	0,20	0,22	–F	– 0,26	0,00	– 0,20
–COCl	0,82	0,21	0,35	–Cl	0,03	– 0,02	– 0,09
–CN	0,36	0,18	0,28	–Br	0,18	– 0,08	– 0,04
				–I	0,39	– 0,21	– 0,03

6.4.2. Cường độ vân phổ cộng hưởng từ proton

Như ở mục 6.2 đã thấy, trong phân tử có bao nhiêu hạt nhân không tương đương về cdhh thì trên phổ có bấy nhiêu tín hiệu, tức là có bấy nhiêu vân phổ. Các vân phổ có thể cao, thấp, rộng, hẹp khác nhau, tức là có cường độ khác nhau. Cần nói ngay rằng *cường độ vân phổ trong ^{1}H NMR tỉ lệ thuận với số lượng proton gây ra vân phổ đó*, còn cường độ vân phổ trong ^{13}C NMR thì thường độc lập với số lượng ^{13}C gây ra tín hiệu. Do vậy, ở mục này chủ yếu đề cập tới cường độ vân phổ trong ^{1}H NMR.

Cường độ của vân phổ được xác định qua diện tích của vân phổ và gọi là cường độ tích phân. Khi một vân phổ phân tách thành nhiều hợp phần (do tương tác spin–spin, mục 6.3) thì phải tính tổng diện tích các vân hợp phần đó. Trước đây các máy phổ có lắp bộ phận xác định cường độ tích phân bằng cách vẽ lên phổ đồ các đường bậc thang. Độ cao của mỗi bậc thang tỉ lệ với cường độ của mỗi vân phổ (hình 6.14). Bằng cách so sánh độ cao của các bậc thang ta có thể tìm thấy tỉ lệ về số lượng giữa các nhóm proton gây ra các tín hiệu cộng hưởng. Ở hình 6.14, tỉ lệ độ cao của ba bậc thang là 8: 1: 1, do đó ta có tỉ lệ về số lượng proton là H_a: H_b: H_c = 8: 1: 1. Ngày nay, nhờ trang bị computer, trên phổ ^{1}H NMR còn ghi rõ cường độ tương đối của mỗi tín hiệu ở phía dưới tín hiệu đó (xem hình 6.3, 6.31, 6.32). Sử dụng tỉ số chiều cao các đường bậc thang hoặc sử dụng cường độ tương đối đều cho phép ta xác định được số lượng proton gây ra tín hiệu cộng hưởng. Điều này rất có ích khi quy kết các vân cộng hưởng để xác định cấu tạo của các hợp chất nghiên cứu.



Hình 6.14. Đường bậc thang chỉ cường độ tương đối trên phổ proton.

6.4.3. Sự tách vân phổ do tương tác spin-spin giữa các proton

a. Hằng số tách đối với một số hệ proton

Hằng số tách (hằng số ttss) giữa hai hạt nhân liên kết trực tiếp với nhau (cách nhau một liên kết) kí hiệu là ^{1}J và gọi là hằng số tách *trực tiếp*; cách nhau hai liên kết kí hiệu là ^{2}J và gọi là hằng số tách *geminal*; cách nhau ba liên kết kí hiệu là ^{3}J và gọi là hằng số tách *vixinal*. Độ lớn của hằng số tách đối với một số hệ proton thường gặp được liệt kê ở bảng 6.10.

Để kí hiệu cho các proton không tương đương, người ta có thể dùng các chữ cái La Tinh, các chữ số và dấu phẩy... Khi phân tích về ttss của các proton để cho thuận tiện và thống nhất, người ta quy ước như sau: Các proton khác nhau ít về cdhh được kí hiệu bằng các chữ cái A, B, C... Các proton có cdhh khác nhiều so với các proton A hoặc B... thì dùng các chữ cái X, Y, Z... Các proton ở khoảng trung gian thì kí hiệu bởi các chữ cái K, L, M... Các proton có cùng cdhh nhưng không tương đương về ttss được phân biệt bởi dấu phẩy phía trên chữ cái thí dụ A, A', B, B'... Số lượng proton được chỉ bằng chữ số đặt dưới kí hiệu của nó, thí dụ A_2, A_2B ...

Bảng 6.10. Hằng số tách J_{HH} ở một số cấu trúc thường gặp (Hz)

CẤU TRÚC	$J_{HH'}$ Khoảng chung	$J_{HH'}$ Điển hình			$J_{HH'}$ Khoảng chung	$J_{HH'}$ Điển hình
$>C<^{H}_{H'}$	0 – 25	10 – 15	$=C<^{H}_{H'}$		0 – 3,5	2
$>CH'-CH<$ (quay tự do)	0 – 8	~ 7	$^{H}>C=C<^{H'}$		0 – 12	7 – 12
$CH_3-CH'_2-$ (quay tự do)	6 – 8	~ 7	$_{H}>C=C<^{H'}$		12 – 18	14 – 16
$(CH_3)_2>CH'-$ (quay tự do)	5 – 7	~ 6	$>C=CH-CH'=C<$		6 – 13	10 – 13
$>CH-\overset{\mid}{\underset{\mid}{C}}-CH'<$	0 – 1	0	benzen (H, H)	J_o	6 – 10	8
$>CH-CH'=C<$	4 – 10	5 – 7		J_m	0 – 3	2
$>CH-\overset{\mid}{C}=CH'-$	0 – 3	0,5 – 2		J_p	0 – 1	1
$>CH-\overset{\mid}{C}=\overset{\mid}{C}-CH'<$	0 – 2	1	xiclohexan (a, e)	$^{2}J_{ae}$	0 – 25	13
$>CH-C\equiv CH'$	2 – 3	2,5		$^{3}J_{aa}$	10 – 13	12 – 13
$>CH-CH'=O$	0 – 3	2		$^{3}J_{ee}$	2 – 5	~ 3
$>CH-O-H'$	4 – 5	(*)		$^{3}J_{ae}$	2 – 5	~ 3,5
$>CH-\underset{\mid}{N}-H'$	5 – 6	(*)		$^{4}J_{ee}$	0 – 2	1 – 2

(*) Chỉ thấy được khi không xảy ra sự trao đổi proton (mục 6.2.4)

b. Tương tác spin-spin giữa hai proton

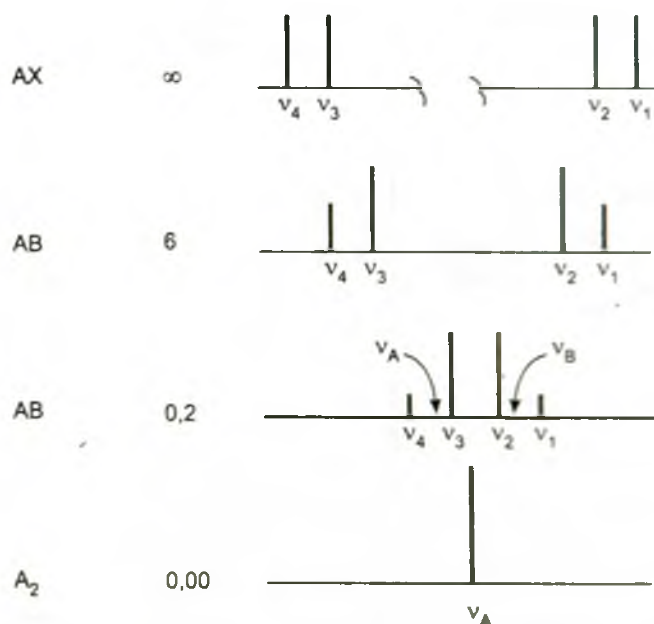
Hệ AB là hệ gồm hai proton A, B tương tác với nhau và không tương tác với bất kì proton nào khác, đồng thời về độ lớn thì J_{AB} có thể so sánh được với $\nu_A - \nu_B$ (ν_A và ν_B là tần số các vân cộng hưởng của proton A và B tương ứng). Trái lại, hệ AX là hệ mà $J_{AX} << \nu_A - \nu_X$.

Ở mục 6.2.3 chúng ta đã thấy rằng, nhóm metylen khi đính với một trung tâm bất đối, hoặc khi là thành phần của những vòng cứng hoặc trong các trường hợp có cản trở sự quay tự do quanh liên kết đơn thì hai proton của nhóm đó trở thành không tương đương. Nếu nhóm metylen đó là "cô lập" với nghĩa là hai proton đó không ttss với một proton nào khác nữa, thì đó là một hệ AB. Tương tác spin–spin giữa hai proton trong hệ AB sẽ dẫn tới việc tách mỗi vân phổ của chúng thành hai hợp phần mà ta kí hiệu tần số của các hợp phần đó là ν_1, ν_2, ν_3, và ν_4 (hình 6.15). Phần phổ của hai proton A và B (gọi là phần AB của phổ) có thể có dạng của hai vân đôi riêng biệt, cũng có thể cụm lại như một vân bốn. Sự biến đổi dạng của phần phổ AB là phụ thuộc vào tỉ số $(\nu_A - \nu_B)/J_{AB}$ như được trình bày ở hình 6.15. Để cho gọn, $\nu_A - \nu_B$ còn được kí hiệu là $\Delta\nu$.

Trên phổ ta có thể dễ dàng xác định được giá trị hằng số tách J_{AB} (hoặc J_{AX}) như sau:

$$J_{AB} = \nu_1 - \nu_2 = \nu_3 - \nu_4$$

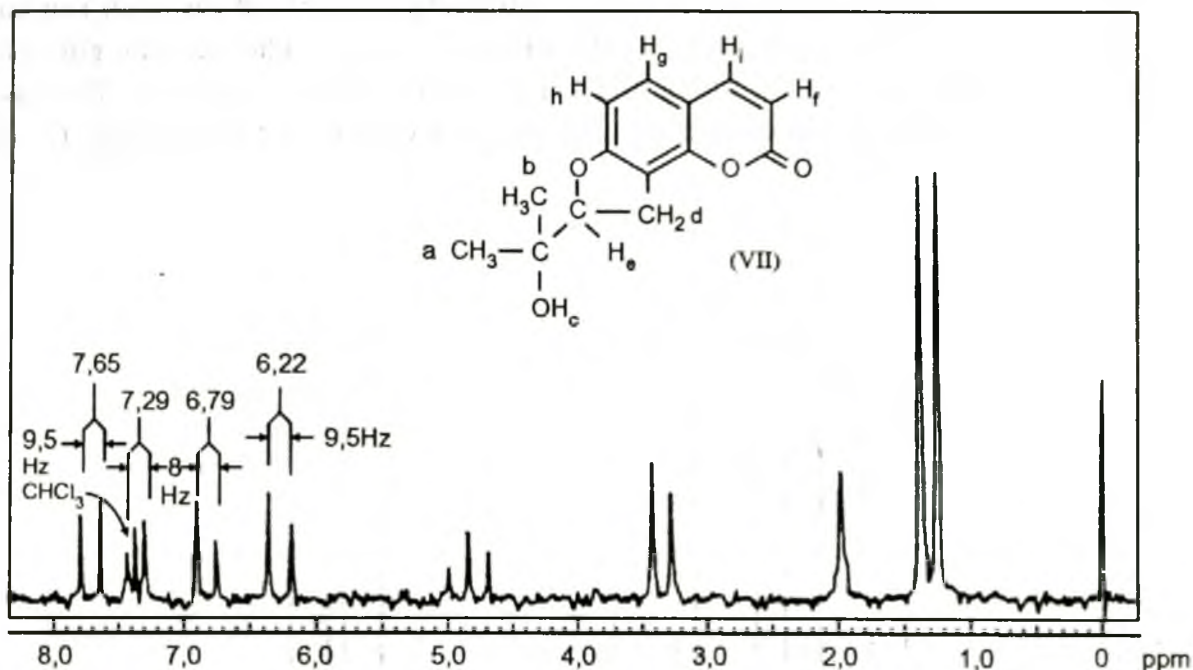
Tần số của vân phổ của proton A (ν_A) và của proton B (ν_B) không phải là ở trung điểm của các cặp vạch $\nu_4 - \nu_3$ và $\nu_2 - \nu_1$ mà nằm ở trọng tâm của mỗi cặp vạch đó, nghĩa là nằm lệch về phía vạch có cường độ lớn hơn, như được chỉ ra bởi hai mũi tên trên hình 6.15. Ở các vân phổ của các proton tương tác với nhau, các hợp phần phía trong thường có cường độ lớn hơn (cao hơn) các hợp phần phía ngoài. Hình dạng đó được gọi là ***dạng mái nhà** (hiệu ứng mái nhà)*.



Hình 6.15. Dạng của đoạn phổ AB.

Ta hãy lấy thí dụ phổ ¹H NMR của columbianetin (VII) được trình bày trên hình 6.16.

Ở hợp chất VII, trong sự gần đúng bậc nhất, hai proton H_i và H_f chính là một hệ AB. Do sự chuyển dịch electron về phía nhóm cacbonyl (nhờ hiệu ứng liên hợp) mà nói chung proton đính với C_β luôn cộng hưởng ở trường yếu hơn so với proton đính với C_α cũng như so với các proton đính với các nối đôi không phân cực khác (xem bảng 6.6). Từ nhận xét đó, vân đôi có tâm ở 7,65 ppm được gán cho H_i. Khoảng cách giữa hai đỉnh của vân đôi đó chính là hằng số tách $H_i - H_f$ tức J_{if} = 9,5 Hz. Vân đôi ở 6,22 ppm cũng có hằng số tách là 9,5 Hz chứng tỏ nó là tín hiệu cộng hưởng của proton H_f.

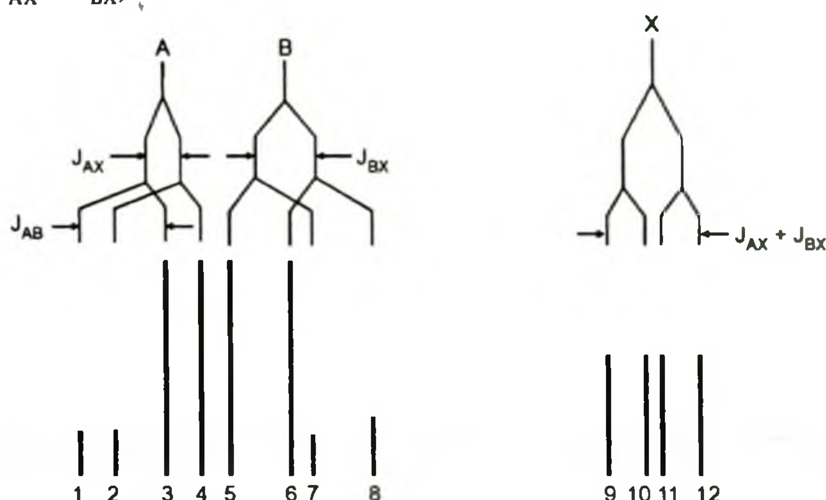


Hình 6.16. Phổ ^{1}H NMR của columbianetin trong $CDCl_3$.

Hệ AB thứ hai ở columbianetin là hai proton h và g. Chúng cho hai vân đôi ở 6,79 và 7,29 ppm (không nhất thiết tương ứng) với hằng số tách J_{hg} = 8 Hz. Ở đây tỉ số $\Delta\nu/J$ là nhỏ hơn so với hệ H_iH_f, do đó sự chênh lệch về cường độ là lớn hơn. Điều đó hoàn toàn phù hợp với tính toán đối với hệ AB (hình 6.15). Phần phổ còn lại là dễ quy kết: hai nhóm metyl không tương đương a và b cho hai vân đơn ở 1,25 và 1,37 ppm. Proton cô lập thuộc nhóm OH cho vân đơn ở 1,96 ppm. Hai proton nhóm metylen (d) do ttss với H_e nên tín hiệu của chúng bị tách thành hai hợp phần (vân đôi, tâm 3,35 ppm). Tín hiệu của proton H_e do ttss với 2 proton nhóm metylen (d) nên thể hiện bởi vân ba tâm ở 4,82 ppm, tỉ lệ cường độ của ba hợp phần trong vân đó phù hợp với 1: 2: 1. Hằng số tách J_{de} xác định được từ vân đôi và vân ba nêu trên đều là 9Hz.Hệ hai proton H_e và proton H_d có thể được xem là hệ A_2B hoặc A_2X. Tín hiệu của các nhóm proton ttss với nhau đều thể hiện hiệu ứng mái nhà.

c. Tương tác spin-spin giữa ba proton

Trong khi việc tiên đoán về mặt lí thuyết đối với hệ AB là đơn giản thì đối với ba proton ABX là phức tạp hơn. Vì thế, ở đây chỉ phác thảo qua hình dạng thường gặp của đoạn phổ của hệ ABX. Chúng ta có thể đoán trước rằng khi hệ AB tương tác với proton X, thì cả bốn hợp phần của AB sẽ đều bị tách thành hai vạch. Nghĩa là tín hiệu của các proton A và B sẽ gồm 8 vạch. Vì cdhh của X khác nhiều so với A và B, tín hiệu của nó bị A tách thành hai hợp phần, mỗi hợp phần lại bị B tách tiếp thành hai, do đó ta có một vân bốn đối với X. Như thế, hệ ABX sẽ gồm 12 vạch như chỉ ra ở hình 6.17. Tuy nhiên, trong thực tế có thể gặp những trường hợp các vạch xen lấn che phủ nhau làm cho số vạch giảm đi. Một điều cần chú ý là khoảng cách giữa các vạch 9 và 10 hoặc 9 và 11 chỉ tương ứng với J_{AX} và J_{BX} khi $\nu_A - \nu_B > J_{AB}$. Tuy vậy, trong mọi trường hợp ta đều có khoảng cách giữa hai vạch 9 và 12 bằng tổng J_{AX} và J_{BX} ($\nu_9 - \nu_{12} = J_{AX} + J_{BX}$).

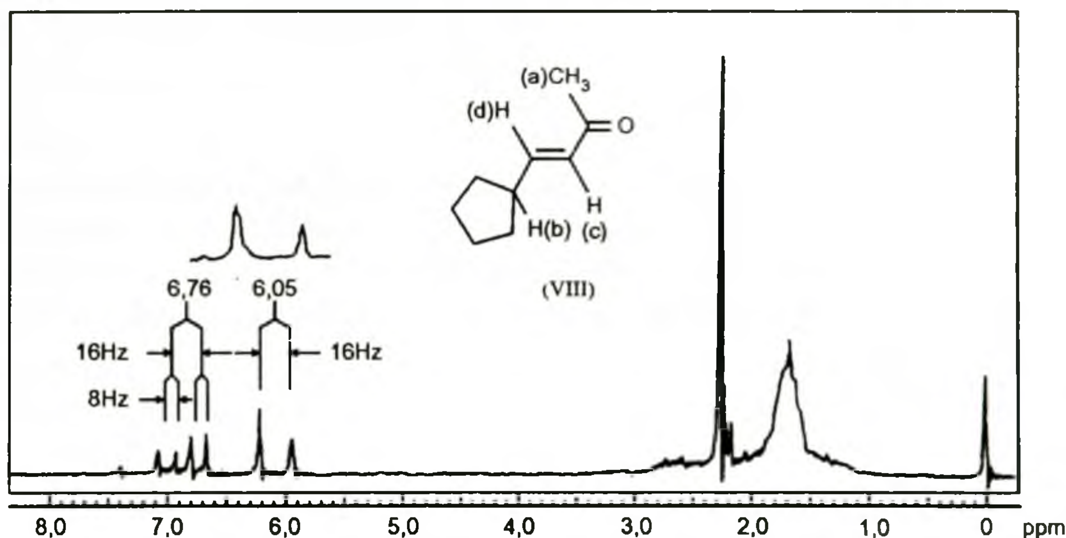


Hình 6.17. Sự tách vân phổ đối với hệ ABX.

Thí dụ về hệ ABX có thể lấy phân tử axit 2,3-đibrompropanoic ($Br-CH_2-CHBr-COOH$). Ở phân tử này, hai proton nhóm metylen không tương đương được kí hiệu là A và B còn proton nhóm metin có cdhh ở trường yếu hơn nhiều thì được kí hiệu là X. Tín hiệu của hai proton metylen thể hiện ở vân bội với tám vạch ở khoảng 3,5 – 4,0 ppm. Tín hiệu của proton nhóm metin thể hiện bởi vân bốn (tâm ở 5,5 ppm). Những hệ ABX cô lập như vậy là tương đối dễ phân tích. Trong thực tế có những hệ ABX mà proton X còn ttss với các proton khác nữa, khi đó ta chỉ có thể phân tích được phần tín hiệu của A và B, còn tín hiệu của X có thể phức tạp hoặc không đủ phân giải để có thể quy kết chi tiết. Thí dụ như phổ ^{1}H NMR của hợp chất 1-xiclopentylbut-1-en-3-on (VIII) ở hình 6.18.

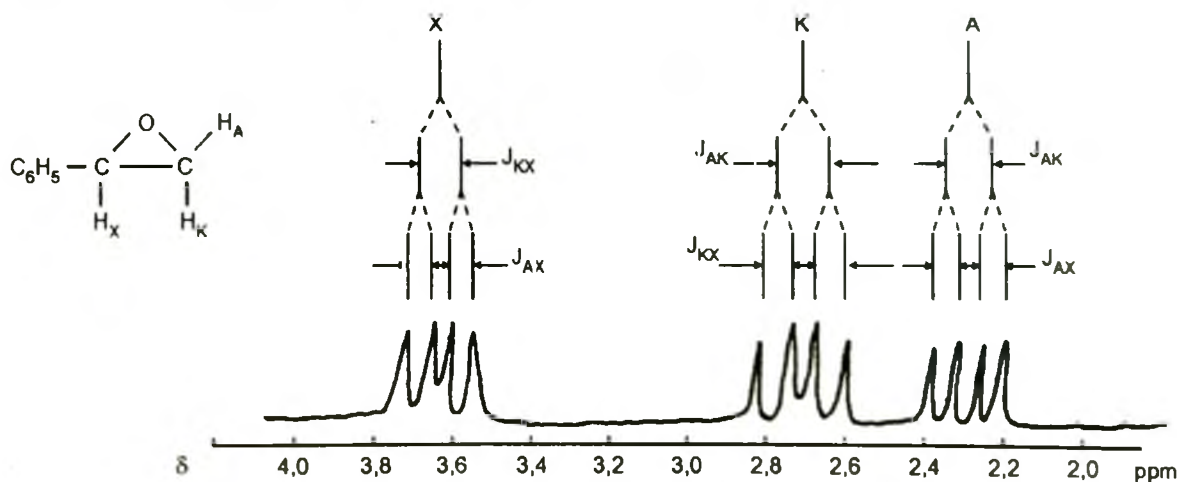
Ở hợp chất VIII, hai proton H_c và H_d ứng với kí hiệu A và B, proton H_b ứng với kí hiệu X. Vân cộng hưởng của proton H_d ở 6,76 ppm bị tách thành 4 hợp phần với

J_{cd} = 16 Hz và J_{bd} = 8 Hz. Proton H_c cộng hưởng ở trường mạnh hơn, ở 6,05 ppm. Tín hiệu của H_c cũng là một vân bốn (xem phần phổ phía trên 6,5 ppm). Ở vân này cũng xác định được J_{cd} = 16 Hz và J_{bc} = 1 Hz. Sở dĩ giá trị J_{bc} nhỏ vì đó là tương tác truyền qua 4 liên kết (trong đó có 1 liên kết đôi). Proton H_b không những tương tác với H_c, H_d mà còn tương tác với hai nhóm metylen trong vòng xiclopentan. Tín hiệu của H_b thể hiện ở vân bội ở khoảng 2,6 ppm. Tín hiệu của các proton khác trong vòng xiclohexan thể hiện bởi một vân "béo" ở khoảng 1,7 ppm. Tín hiệu của nhóm metyl (a) thể hiện bởi một vân đơn ở 2,23 ppm (hình 6.18).



Hình 6.18. Phổ ^{1}H NMR của 1-xiclopentylbut-1-en-3-on.

Hệ AKX là một hệ ba proton tương tác tương tự như hệ ABX. Nhưng ở hệ AKX cdhh của cả ba proton khác nhau đủ lớn, do đó sự tách các vân phổ là rõ ràng và ta có thể dễ dàng xác định được các hằng số tách J_{AX}, J_{AK} và J_{KX}. Stiren oxit có thể được lấy làm thí dụ cho hệ AKX (hình 6.19).



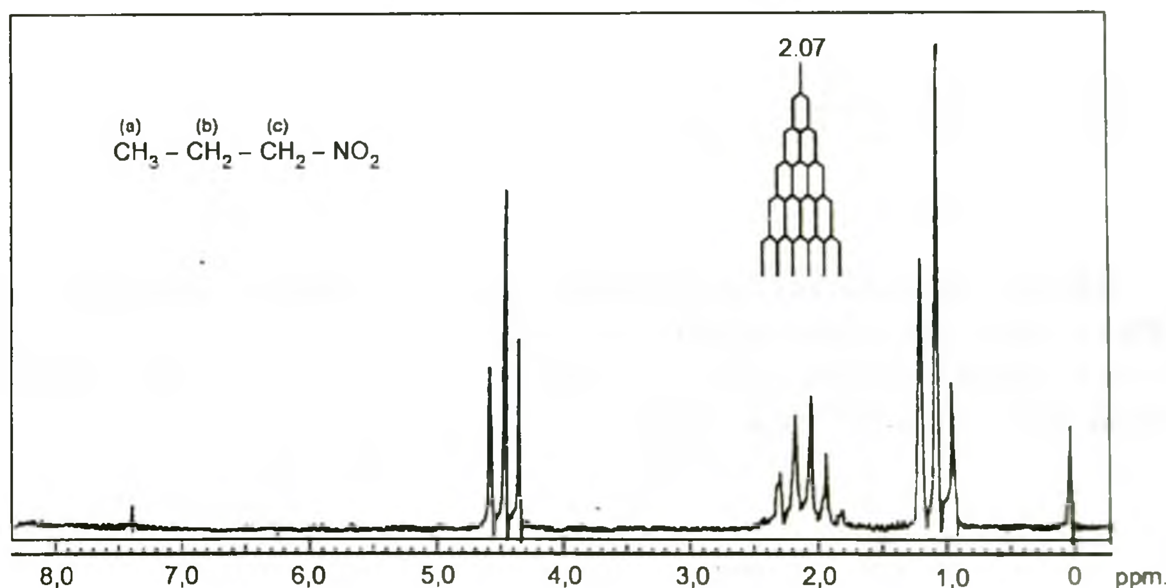
Hình 6.19. Sự tách vân phổ ở hệ AKX của stirren oxit.

d. Tương tác spin-spin giữa nhiều proton

Ở mục 6.3.1 đã thấy, nếu một proton tương tác với n proton đồng nhất khác thì tín hiệu của nó bị tách thành n + 1 vạch và cường độ tương đối của n + 1 vạch đó tỉ lệ với các hệ số của phép triển khai nhị thức bậc n (bảng Pascal) như minh hoạ dưới đây:

n = 0	1	: Vân đơn (s)	$ClCH_2 - C{\equiv}C{-}H$
n = 1	1 1	: Vân đôi (d)	1: 1 (d) 1: 2: 1 (t)
n = 2	1 2 1	: Vân ba (t)	$CH_3 - COO{-}CH_2 - CH_3$
n = 3	1 3 3 1	: Vân bốn (quartet)	(s) 1:3:3:1 (q) 1:2:1 (t)
n = 4	1 4 6 4 1	: Vân năm (quintet)	
....	....	: Vân bội (m)	

Khi một proton tương tác với n_a, n_b, n_c... proton không tương đương khác thì tín hiệu của nó bị tách thành $(n_a + 1)(n_b + 1)(n_c + 1)$... vạch. Thí dụ ở hệ AKX kể trên, vân cộng hưởng của mỗi proton đều là vân bốn (vì ở đây $n_a = n_b = 1$, số vạch là $(1 + 1)(1 + 1) = 4$). Bây giờ ta hãy xét phổ ^1H NMR của 1-nitropropan (hình 6.20).



Hình 6.20. Phổ proton của 1-nitropropan trong clorofom.

Vân ba ở 1,03 ppm là thuộc nhóm metyl (a). Vân ba khác ở 4,38 ppm là thuộc nhóm metylen đính trực tiếp với NO_2. Hai vân này đều là vân ba vì chúng đều bị tách bởi 2 proton nhóm metylen ở giữa (b). Còn vân bội ở 2,07 ppm rõ ràng là thuộc về nhóm CH_2 ở giữa (b).

Nhóm metylen b tương tác với 3 proton nhóm metyl a và 2 proton nhóm metylen c, nên về mặt lí thuyết tín hiệu của nó bị tách thành 12 vạch, bởi vì (3 + 1)(2

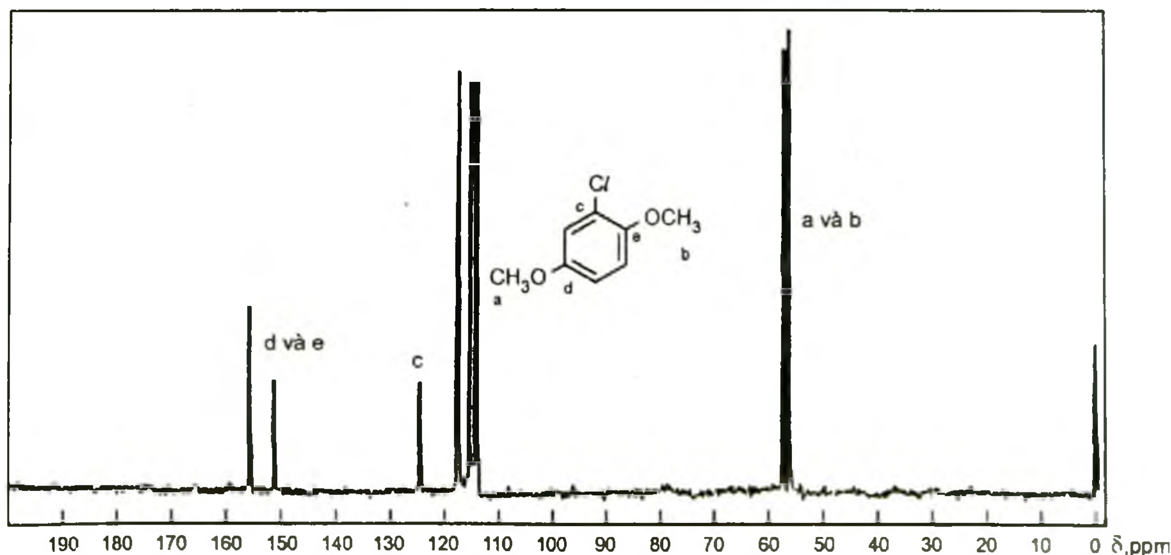
+ 1) = 12. Có thể cho rằng tín hiệu của các proton b bị 2 proton c tách thành 2 vạch, sau đó mỗi vạch lại bị 3 proton a tách thành 4 vạch (hoặc theo thứ tự ngược lại). Tuy nhiên trên thực tế, các hằng số tách J_{ab} và J_{bc} lại gần bằng nhau (bảng 6.10) do đó các vạch tách ra có thể che phủ lên nhau làm cho số vạch quan sát được giảm đi so với tính toán. Bởi vì $J_{ab} \approx J_{bc}$ nên ở mức độ gần đúng bậc một ta có thể xem như các proton b tương tác với 5 proton tương đương khác. Vì thế tín hiệu của các proton b bị tách thành 6 vạch với cường độ tương đối là 1 : 5 : 10 : 10 : 5 : 1. Dự đoán đó là gần với phổ thực ở hình 6.20.

6.4.4. Phổ ^{13}C NMR của hợp chất hữu cơ [108]

a. Độ chuyển dịch hoá học của ^{13}C

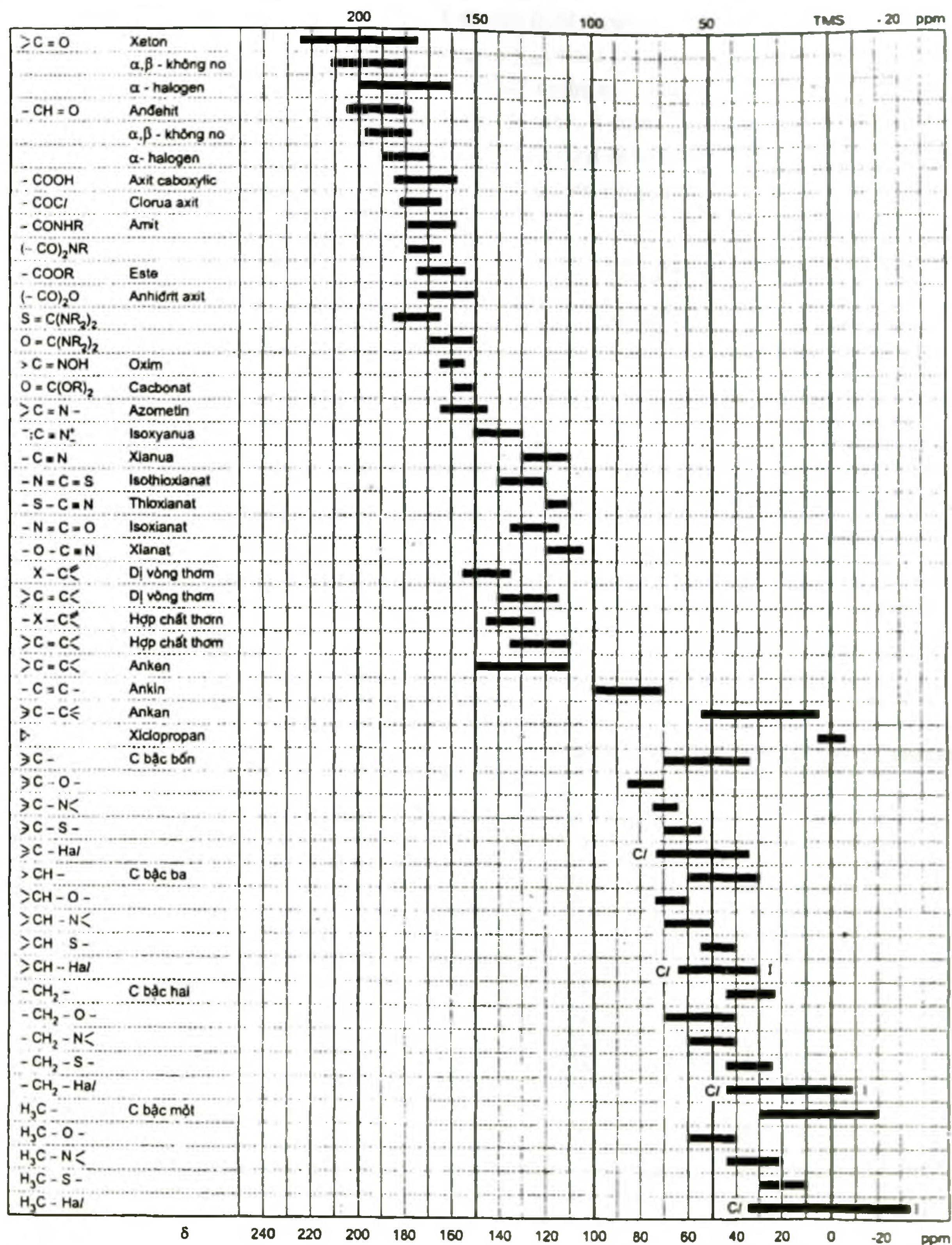
Đồng vị ^{12}C (I = 0) không hoạt động trong cộng hưởng từ hạt nhân có hàm lượng tự nhiên là 98,9%. Đồng vị ^{13}C (I = 1/2) hoạt động trong cộng hưởng từ hạt nhân nhưng chỉ chiếm 1,1%, vì vậy để đo phổ ^{13}C NMR cần dung dịch đặc hơn, tức lượng mẫu nhiều hơn so với để ghi phổ ^{1}H NMR. Độ chuyển dịch hoá học của ^{13}C trong các hợp chất hữu cơ biến đổi trong khoảng từ 0 – 230 ppm (so với TMS) tức là lớn gấp khoảng 20 lần so với sự biến đổi độ chuyển dịch hoá học của ^{1}H. Bảng 6.11 chỉ ra độ chuyển dịch hoá học của ^{13}C ở các cấu tạo thông thường.

Các proton luôn có mặt cạnh nguyên tử cacbon, chúng tách tín hiệu cộng hưởng của ^{13}C thành những vân phổ phức tạp đan xen vào nhau rất khó phân tích. Vì vậy khi ghi phổ ^{13}C NMR người ta đã khử hoàn toàn tương tác spin-spin với proton, kết quả là mỗi nguyên tử cacbon không tương đương cho chỉ 1 vân đơn nếu như nó không tương tác với hạt nhân có từ tính khác ngoài proton (hình 6.21).



Hình 6.21. Phổ ^{13}C NMR khử hoàn toàn tương tác spin-spin của 2-clo-1,4-đimetoxibenzen.

Bảng 6.11. Độ chuyển dịch hoá học của ^{13}C (δ, ppm)



b. Cường độ trong phổ ^{13}CNMR

Một đặc điểm quan trọng về cường độ ở phổ ^{13}C NMR khử hoàn toàn tương tác spin–spin với proton là: *những pic có cường độ nhỏ thường tương ứng với các nguyên tử C không đính với hiđro, còn những pic có cường độ lớn thì ứng với các nguyên tử cacbon đính với một hoặc nhiều nguyên tử hiđro.* Để minh họa, ta hãy xét phổ ^{13}C NMR khử hoàn toàn tương tác spin–spin của 2-clo-1,4-đimetoxybenzen (hình 6.21). Hai tín hiệu ở gần 58 ppm là của 2 Csp^3 (ở hai nhóm CH_3O). Sáu pic còn lại là của 6 Csp^2 trong vòng benzen. Trong đó 3 pic ở trường yếu (c, d, e) là tín hiệu của 3C đính với các nhóm âm điện, 3 pic còn lại là của 3C đính với hiđro. Rõ ràng là tín hiệu của C không đính với hiđro luôn có cường độ nhỏ hơn so với tín hiệu của C đính với hiđro.

Phổ DEPT

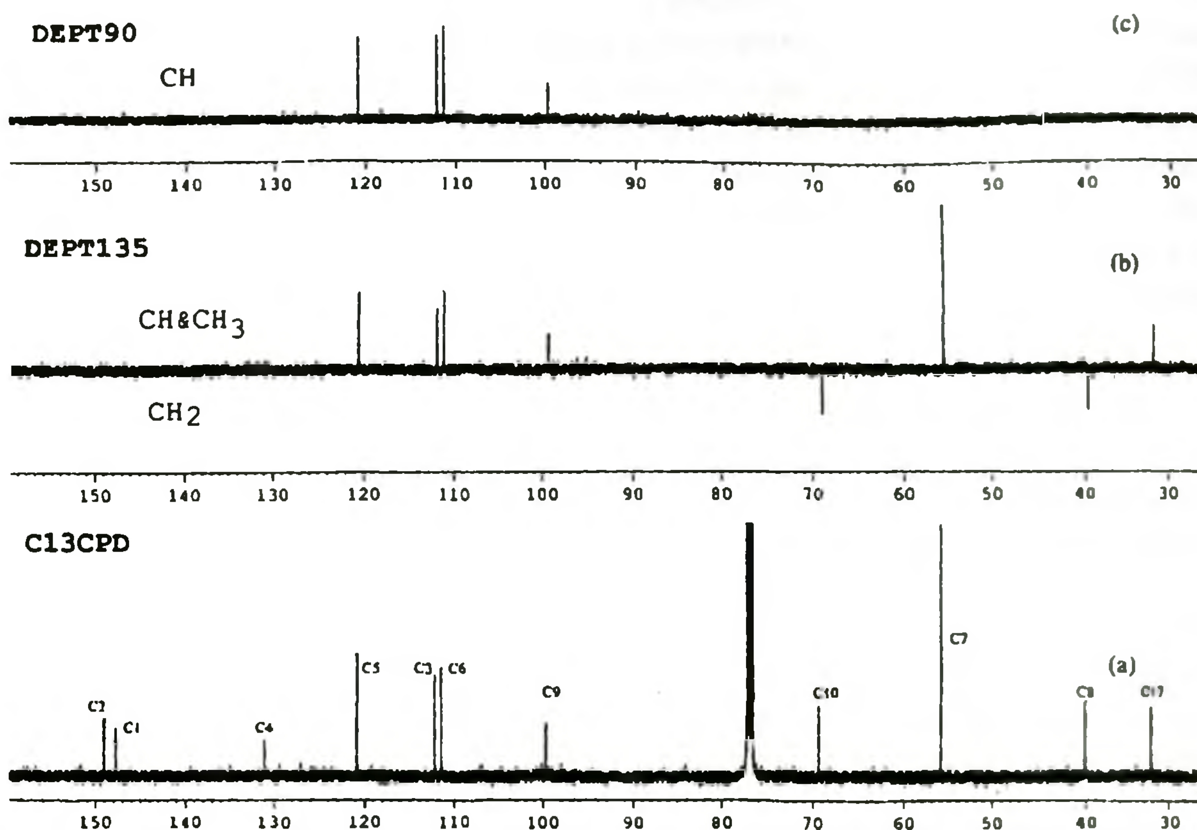
Nhờ những kĩ thuật đặc biệt, người ta có thể làm thay đổi cường độ của tín hiệu các hạt nhân, tăng độ nhạy của chúng. Chẳng hạn, có thể làm nổi bật tín hiệu của các hạt nhân tương tác với nhau qua không gian khi chúng ở gần nhau. Từ đó suy ra được cấu tạo lập thể của phân tử. Người ta cũng có thể làm cho cường độ tín hiệu của các ^{13}C trở thành âm, dương hoặc bằng không bằng cách lựa chọn các chuỗi xung với các tham số thích hợp. Điều đó được ứng dụng trong kĩ thuật DEPT (Distortrionless Enhancement by Polarization Transfer) để nhận biết các nhóm CH, CH_2, CH_3. Có thể nói rằng yếu tố cường độ được cộng hưởng từ hạt nhân hiện đại sử dụng một cách rất hữu hiệu trong nhiều kĩ thuật khác nhau.

Ở các nhóm CH_3, CH_2, CH và C bậc bốn, cường độ của tín hiệu ^{13}C tuân theo những hàm cosin khác nhau do đó xuất hiện khả năng phân biệt các nhóm đó bằng cách làm cho cường độ của chúng trở nên khác nhau. Kĩ thuật mođun hoá J, đôi khi còn được gọi là "phép xác định số proton đính với nguyên tử cacbon" (Attched Proton Test, viết tắt là APT) là nhằm làm cho cường độ vân phổ có thể "dương", "âm" hay bằng không.

Tiến bộ lớn nhất của phương pháp APT là kĩ thuật DEPT. Ở kĩ thuật DEPT thông thường, các nhóm CH, CH_2 và CH_3 được phân biệt nhờ ba lần đo khác nhau (mỗi nhóm được ghi riêng rẽ ở một lần đo). Những thông tin về các nhóm đó cũng có thể nhận được nhờ phương pháp kinh tế hơn: chỉ với hai lần đo (nhóm CH_2 không đo tách riêng mà cùng xuất hiện với các nhóm CH và CH_3 nhưng có cường độ âm (xem hình 6.22b)). Khi so sánh phổ DEPT với phổ ^{13}C NMR khử toàn bộ ttss (hình 6.22a) người ta sẽ tìm ra được cacbon không đính với hiđro.

Phổ DEPT 90 ở hình 6.22c cho biết C5, C3, C6, C9 là tín hiệu của những nhóm CH. Phổ DEPT 135 ở hình 6.22b cho biết C10, C8 là tín hiệu của những nhóm CH_2. So sánh phổ DEPT 135 với phổ DEPT 90 tabiết được C7 và C17 là tín hiệu của

2 nhóm CH_3. Loại trừ những tín hiệu của các nhóm CH, CH_2, CH_3 khỏi phổ ở hình 6.22a ta biết được C1, C2, C4 là tín hiệu cộng hưởng của những nguyên tử cacbon không đính với nguyên tử hiđro nào.



Hình 6.22. Phổ ^{13}C DEPT của phức chất *trans*-[Pt Cl_2(Metyleugenol)($MeNH_2$)] :

a- Phổ ^{13}CNMR khử bỏ hoàn toàn ttss;

b- Tín hiệu của CH và CH_3 dương, của CH_2 âm;

c- Chỉ có tín hiệu của CH.

Hiện nay, việc đo phổ ^{13}C đã đạt tới độ chính xác ± 0,01 ppm, vì thế mỗi nguyên tử C không tương đương trong phân tử đều cho một tín hiệu riêng, rất hiếm khi bị xen lấp bởi tín hiệu của nguyên tử C khác. Việc sử dụng phổ DEPT và các kĩ thuật khác sẽ giúp ta nhanh chóng xác định được bộ khung cacbon của phân tử. Điều đó rất quan trọng trong việc xác định cấu trúc phân tử.

6.5. PHÂN TÍCH PHỔ ^{1}H MNR CỦA PHỨC CHẤT

Phân tích phổ NMR thực chất là quy kết nguồn gốc các vân cộng hưởng để thu các thông tin nhằm xác định cấu trúc hoặc xét đoán tính chất của phân tử. Cũng

giống như đối với vân phổ hồng ngoại hay vân phổ tử ngoại, vân phổ cộng hưởng từ hạt nhân có 3 đặc trưng quan trọng cần được xem xét là: *vị trí* (được biểu diễn bởi độ chuyển dịch hóa học), *cường độ* (cho biết số lượng tương đối của các nhóm proton) và *hình dạng vân phổ* (sự tách vân phổ do ttss). Khác với các vân phổ IR và UV, các vân phổ ^1H NMR thường phức tạp nên đòi hỏi một sự phân tích tỉ mỉ hơn, công phu hơn. Bù lại, phổ ^1H NMR cho ta nhiều thông tin chi tiết về cấu trúc của phân tử mà phổ IR và UV-Vis không có được. Hiện nay trong nước có nhiều công trình đề cập đến phổ NMR của phức chất [121, 122, 125], tuy nhiên do không có được phổ gốc nên không thể đưa ra phân tích tỉ mỉ được. Sau đây sẽ giới thiệu cách khai thác thông tin về cấu trúc từ phổ ^1H NMR thông qua việc phân tích phổ proton của một số dãy phức chất.

6.5.1. Phổ ^1H NMR của dãy phức chất *cis*-[$PtCl_2$(Morpholin)(Amin)] [30, 37, 89]

a. Phân tích tín hiệu ^1H NMR của morpholin phối trí

Các công trình trong lĩnh vực phức chất *cis*-diamin không thuần của platin(II) thường tập trung vào việc tổng hợp, xác định cấu tạo và nghiên cứu hoạt tính kháng ung thư. Rất ít có những công trình nghiên cứu hệ thống về phổ ^1HNMR của chúng. Vì thế, chúng tôi đã ghi phổ ^1H NMR của tất cả các phức chất tổng hợp được không chỉ nhằm xác minh cấu tạo của chúng mà còn để tìm ra mối liên quan giữa các đặc trưng phổ với cấu tạo và cấu trúc không gian của chúng. Sau đây sẽ phân tích phổ của dãy phức chất chứa morpholin và dãy phức chất chứa piperiđin.

Hình 6.23 và 6.24 dẫn ra phổ của 2 chất đại diện cho dãy phức chất chứa morpholin.

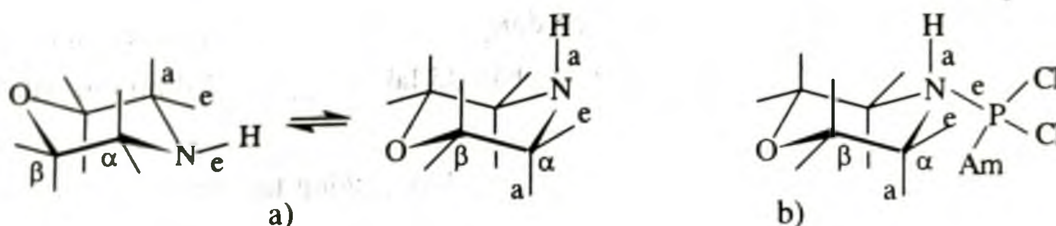
Đối với morpholin tự do (không phối trí) ở nhiệt độ thường, trong $CDCl_3$ tín hiệu proton ở nhóm NH thể hiện bởi 1 vân đơn (singlet) ở 1,9 ppm. Còn 8 proton ở 4 nhóm CH_2 chỉ thể hiện bởi 2 vân ba (triplet), tức là chúng thể hiện như một hệ spin A_2K_2 (mục 6.4.3). Vân thứ nhất ở 2,90 ppm là tín hiệu của 4H ở vị trí α (H_α) còn vân thứ hai ở 3,60 ppm thuộc 4H ở vị trí β (H_β) (so với dị tử nitơ trong phân tử). Sở dĩ có điều đó vì morpholin tồn tại ở 2 cấu dạng liên tục chuyển đổi cho nhau theo một cân bằng như ở hình 6.25a.

Ở nhiệt độ thường, tốc độ chuyển đổi giữa 2 cấu dạng là lớn nên phương pháp phổ ^1H NMR không phân biệt được tín hiệu H^e hoặc H^a. Khi đã phối trí với platin (II) (hình 6.25b) do tạo thêm liên kết phối trí N → Pt và do nhóm $PtAmCl_2$ có kích thước lớn nên sự nghịch đảo ở N và sự chuyển đổi cấu dạng của morpholin không còn xảy ra được nữa. Khi đó H^a và H^e không thể chuyển đổi cho nhau và tín hiệu của chúng phải thể hiện khác nhau. Chính vì vậy mà trên phổ của các phức chất Pt(II) mà chúng

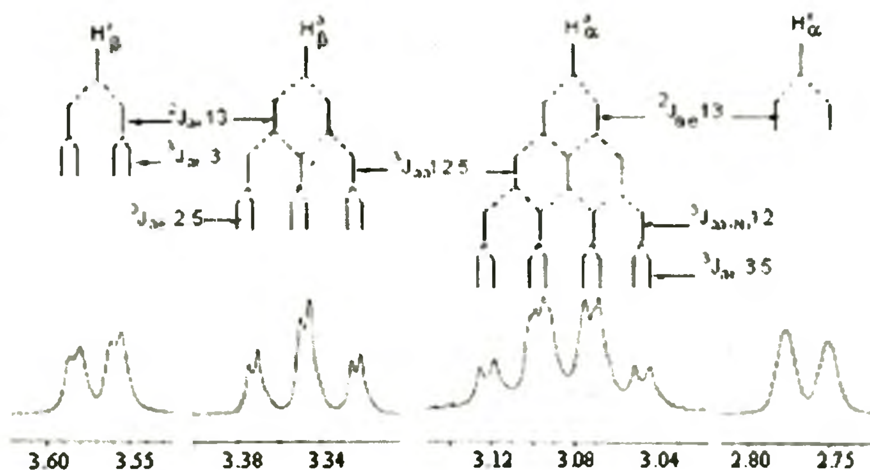
tôi nghiên cứu $4H_\alpha$ và $4H_\beta$ ở morpholin thường thể hiện ở 4 vân phổ khác nhau (tương ứng với $2H^a_\alpha$, $2H^e_\alpha$, $2H^\alpha_\beta$, $2H^e_\beta$). Để làm ví dụ, trên hình 6.26 dẫn ra vùng phổ của morpholin ở phức chất [Pt Cl_2(Mor)(*p*-$EtOC_6H_4NH_2$)] kí hiệu là M6.

Hình 6.23. Phổ ^1H NMR của phức *cis*-[$PtCl_2$(Mor)($MeNH_2$)].

Hình 6.24. Phổ ^1H NMR của phức *cis*-[$PtCl_2$(Mor)(*p*-$EtOC_6H_4NH_2$)].



Hình 6.25. a- Sự chuyển đổi cấu dạng ở morpholin;
b- Cấu trúc phức *cis*-[$PtCl_2$(Mor)(Am)]:
Am: Cl (M1), $C_6H_5NH_2$ (M2), *o*-$CH_3C_6H_4NH_2$ (M3), *p*-$CH_3C_6H_4NH_2$ (M4), *p*-$CH_3OC_6H_4NH_2$ (M5), *p*-$C_2H_5OC_6H_4NH_2$ (M6), 1-naphtylamin (M7), pyriđin (M8), quinolin (M9), 8-oxiquinolin (M10), $C_6H_5CH_2NH_2$ (M11), $C_6H_5CH_2CH_2NH_2$ (M12), CH_3NH_2 (M13), $(CH_3)_2NH$ (M14), $CH_3CH_2NH_2$ (M15), $(CH_3CH_2)_2NH$ (M16).



Hình 6.26. Phân tích các vân phổ của morpholin
ở phức chất [Pt Cl_2(Mor)(*p*-$EtOC_6H_4NH_2$)].

Để qui kết đâu là tín hiệu của H^a, đâu là tín hiệu của H^e cần phải dựa vào hằng số tách J. Theo bảng 6.10 (mục 6.4.3), đối với xiclohexan ở dạng ghế $^3J_{aa} \approx 7 \div 12$ Hz, $^3J_{ae} \approx {}^3J_{ee} \approx 2 \div 5$ Hz, còn J_{gem} ($^2J_{HH}$) có giá trị điển hình từ $7 \div 15$ Hz. Như vậy các proton H_α và H_β ở morpholin không còn là hệ spin bậc 1 nữa mà trở thành các hệ spin bậc cao.

Ở hình 6.26, H^a_α tương tác với H^e_α theo hằng số tách $^2J_{ae}$ = 13 Hz, tương tác với H^a_{NH} / $^3J_{aa(N)}$ = 12,5 Hz, tương tác với H^a_β / $^3J_{aa}$ = 12 Hz, và tương tác với H^e_β / $^3J_{ae}$

= 3,5 Hz. Kết quả là tín hiệu của H_α^a có dạng như một vân bốn (quartet viết tắt là q, tỉ lệ cường độ là 1:3:3:1) nhưng mỗi hợp phần đó lại tách thành 2 đỉnh ứng với $^3J_{ea} \approx$ 3,5 Hz.

Proton H_α^e tương tác với H_α^a với $^2J_{ea} \approx 13$ Hz, tương tác với H_{NH}^α, với H_β^α và với H_β^e đều với giá trị hằng số tách nhỏ $^3J_{ea} \approx {}^3J_{ee} \approx 2{,}5$ Hz nên các hợp phần của chúng đan xen vào nhau. Vì vậy tín hiệu của H_α^e thể hiện như một vân đôi (doublet, viết tắt là *d*) với hằng số tách $J \approx {}^2J_{ea} \approx 13$ Hz.

Protona H_β^a tương tác với H_β^e / $^2J_{ea} = 12$ Hz, tương tác với H_α^a / $^3J_{aa} = 12$ Hz, tương tác với H_α^a / $^3J_{aa} = 12$ Hz và tương tác với H_α^e / $^3J_{ae} \approx 2{,}5$ Hz vì thế tín hiệu của nó có dạng giống vân ba (triplet, viết tắt là *t*) nhưng mỗi hợp phần lại bị tách thành 2 đỉnh với $^3J_{ac} \approx 2{,}5$ Hz (kí hiệu *t.d*).

Proton H_β^e tương tác với H_β^α / $^2J_{ea} = 12$ Hz, và tương tác với H_α^e / $^3J_{ae} = 2{,}5$ Hz vì thế tín hiệu của nó có dạng vân đôi (*d*) nhưng mỗi hợp phần của nó lại bị tách thành 2 đỉnh với $^3J_{ac} = 2{,}5$ Hz (kí hiệu *d.d*).

Như vậy, các vân cộng hưởng của $2H_\alpha^a$, $2H_\alpha^e$, $2H_\beta^a$, $2H_\beta^e$ trên phổ của morpholin phối trí thể hiện ở các độ chuyển dịch hóa học khác nhau với hình dạng, độ bội khác nhau và ứng với giá trị J đặc trưng cho mỗi vân. Trên cơ sở đặc điểm đó chúng tôi đã qui kết được các vân cộng hưởng của morpholin ở tất cả các phức chất nghiên cứu như ghi trong bảng 6.12 dưới đây. Sự phân giải rõ ràng của các vân cộng hưởng của $2H_\alpha^a$, $2H_\alpha^e$, $2H_\beta^\alpha$, $2H_\beta^e$ trên phổ của morpholin cho phép rút ra kết luận quan trọng là đối với các phức nghiên cứu, ở nhiệt độ thường sự quay quanh trục phối trí Pt-N là *không xảy ra so với thang thời gian cộng hưởng từ.*

Bảng 6.12 cho thấy độ chuyển dịch hóa học của proton nhóm NH của morpholin phối trí đều tăng nhiều so với ở morpholin tự do. Đó là vì mật độ electron ở nitơ giảm mạnh khi tạo liên kết phối trí N → Pt(II). Độ chuyển dịch hóa học của các H_α, H_β cũng khác so với độ chuyển dịch hóa học của chúng ở morpholin không phối trí.

Sự tách vân phổ H_α^a bởi proton thuộc nhóm NH với hằng số tách tương đối lớn là 12 Hz phù hợp với $^3J_{aa}$ ứng với ($J_{H_\alpha^a H_{NH}^a}$ viết gọn là $^3J_{aa(N)}$) như thấy ở hình 6.26 đã chứng tỏ rằng liên kết giữa Pt(II) và N phải là liên kết e như đã chỉ ra ở hình 6.25b.

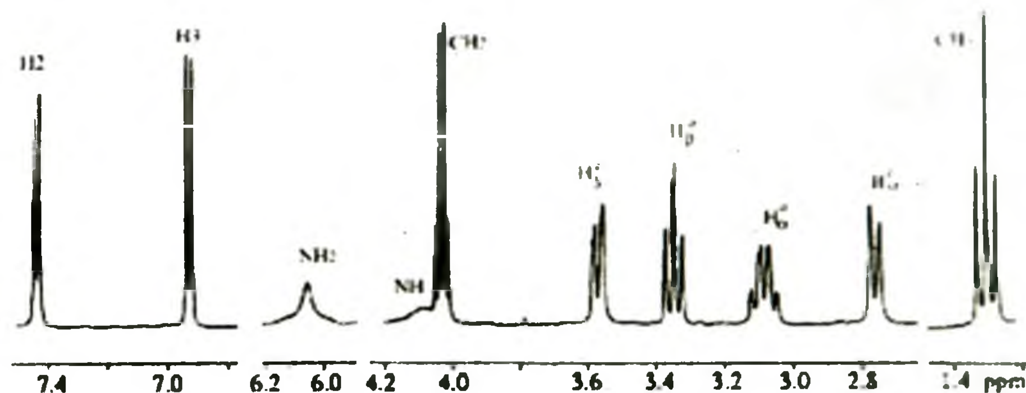
Bảng 6.12. Các vân cộng hưởng proton của morpholin phối trí, δ(ppm), J(Hz)

Compd. (Solvent)	H^e_α (2H)	H^a_α (2H)	H^e_β (2H)	H^a_β (2H)	NH (1H)
M1 (D_2O)	3.15; br.d $^2J_{ae}$ 13	3.38; q.d; $^2J_{ae}{}^3J_{aa(\beta)}$ $^3J_{aa(N)}$ 12.5; $^3J_{ae}$ 2.0	3.79; br.d $^2J_{ae}$ 12.5	3.77; t $^2J_{ae}{}^3J_{aa}$ 12.5	5.0
M2 (CD_3OD)	2.82; br.d $^2J_{ae}$ 13	3.27; q $^2J_{ae}{}^3J_{aa(\beta)}{}^3J_{aa(N)}$ 13	3.65; br.d $^2J_{ae}$ 12.5	3.40; m $^2J_{ae}{}^3J_{aa}$ 12.5	-
M3 (CD_3CN)	2.60; br. d $^2J_{ae}$ 12	3.07; q.d; $^2J_{ae}{}^3J_{aa(\beta)}$ $^3J_{aa(N)}$ 12.5; $^3J_{ae}$ 2.5	3.51; br.d $^2J_{ae}$ 11	3.03; t $^2J_{ae}{}^3J_{aa}$ 12	4.24
M4 (CD_3OD)	2.72; br.d $^2J_{ae}$ 12.5	3.24; m un.	3.63; br.d $^2J_{ae}$ 12.2	3.15; m un.	-
M5 (CD_3CN)	2.73; br.d $^2J_{ae}$ 13	3.22; m un.	3.63; br.d $^2J_{ae}$ 11.2	3.45; m un.	5.48
M6 (CD_3CN)	2.76; br.d $^2J_{ae}$ 13	3.08; q.d; $^2J_{ae}{}^3J_{aa(\beta)}$ $^3J_{aa(N)}$ 12.5; $^3J_{ae}$ 2.5	3.57; d.d $^2J_{ae}$12 $^3J_{ae}$ 2.5	3.35; t.d $^2J_{ae}{}^3J_{aa}$12$^3J_{ae}$2.5	4.10
M7 (CD_3OD)	2.80; br.d $^2J_{ae}$ 12	3.06; m un.	3.67; m un.	3.15; m un.	-
M8 (CD_3OD)	2.60; br.d $^2J_{ae}$ 12	3.23; m un.	3.60; m ov.	3.56; m ov.	-
M9 (CD_3CN)	3.09 (1H); 3.12(1H) br.d; $^2J_{ae}$ 12	2.98(1H); 2.84(1H); q.d; $^2J_{ae}$ $^3J_{aa(\beta)}$ $^3J_{aa(N)}$ 12.5; $^3J_{ae}$3.5	3.47; br.d $^2J_{ae}$ 12.5	3.51; t.d $^2J_{ae}{}^3J_{aa}$12.5 $^3J_{ae}$3.5	4.25
M10 (CD_3CN)	3.06; br.d $^2J_{ae}$ 13	3.44; q.d; $^2J_{ae}{}^3J_{aa(\beta)}$ $^3J_{aa(N)}$12.5; $^3J_{ae}$ 3	3.63;d.d $^2J_{ae}$ 12 $^3J_{ae}$3	3.78; t.d $^2J_{ae}{}^3J_{aa}$12 $^3J_{ae}$3	5.86
M11 (CD_3CN)	2.72; br.d $^2J_{ae}$ 13,5	3.21; q.d; $^2J_{ae}{}^3J_{aa(\beta)}$ $^3J_{aa(N)}$ 13.5; $^3J_{ae}$ 4	3.58; d.d $^2J_{ae}$12.5 $^3J_{ae}$4	3.78; t.d $^2J_{ae}{}^3J_{aa}$12.5 $^3J_{ae}$3	4.75
M12 (CD_3OD)	3.08; br.d $^2J_{ae}$ 13	3.15; m un.	3.72; br.d $^2J_{ae}$ 12	3.66; t $^2J_{ae}{}^3J_{aa}$12.5	-
M13 (CD_3CN)	3.09; br.d $^2J_{ae}$ 13.5	3.30; q.d; $^2J_{ae}{}^3J_{aa(\beta)}$ $^3J_{aa(N)}$ 13.5; $^3J_{ae}$ 3.5	3.68; d.d $^2J_{ae}$ 12.5 $^3J_{ae}$3	3.62; t.d $^2J_{ae}{}^3J_{aa}$12.5 $^3J_{ae}$3	4.70
M14 (CD_3CN)	3.07; br.d $^2J_{ae}$ 13	3.35; q.d; $^2J_{ae}{}^3J_{aa(\beta)}$ $^3J_{aa(N)}$ 13; $^3J_{ae}$ 3.5	3.67; d.d $^2J_{ae}$12.5 $^3J_{ae}$3.5	3.65; t.d $^2J_{ae}{}^3J_{aa}$12.5 $^3J_{ae}$3	4.75
M15 (CD_3CN)	3.06; br.d $^2J_{ae}$ 13	3.39; q.d; $^2J_{ae}{}^3J_{aa(\beta)}$ $^3J_{aa(N)}$ 13; $^3J_{ae}$ 3.5	3.67; d.d $^2J_{ae}$12.5 $^3J_{ae}$3.5	3.63; t.d $^2J_{ae}{}^3J_{aa}$12.5 $^3J_{ae}$3	4.85
M16 (CD_3OD)	3.04; br.d $^2J_{ae}$ 13	3.15; q $^2J_{ae}{}^3J_{aa(\beta)}{}^3J_{aa(N)}$ 13	3.72; br.d $^2J_{ae}$ 13	3.63; m un.	-

(*) br: rộng, d: vân đôi, m: vân bội, ov:bị che phủ, q.d: vân bốn.đôi, q.t: vân bốn ba, s: vân đơn, un: không phân giải.

b. Phân tích tín hiệu ^1H NMR của các amin phối trí

Để qui kết các vân cộng hưởng thuộc amin có trong dãy phức chất chứa morpholin từ M2 ÷ M16, một mặt chúng tôi tham khảo độ chuyển dịch hóa học đối với các proton ở phối tử tự do (không phối trí), mặt khác - quan trọng và quyết định - là dựa vào sự tách vân phổ do tương tác spin-spin của các proton ở các amin trong cầu phối trí. Thí dụ, việc quy kết các vân phổ của phenetidin phối trí ở phức chất *cis*-[Pt(Mor)(*p*-$CH_3CH_2OC_6H_4NH_2$)Cl_2] (M6) được dẫn ra ở hình 6.27.



Hình 6.27. Các vân phổ proton ở phức chất [Pt(Mor)(*p*-$CH_3CH_2OC_6H_4NH_2$)Cl_2] (M6).

Ở hình 6.27, vân đôi ở 7,44 ppm là tín hiệu của H2 và H6, vân đôi ở 6,93 ppm là tín hiệu của H3 và H5. Hai vân này đều có hằng số tách J = 7 Hz tương ứng với các proton ở vị trí *ortho*. Vân bốn ở 4,03 ppm và vân ba ở 1,35 ppm cũng có J = 7 Hz. Đó là tín hiệu của nhóm -OCH_2CH_3. Trên cơ sở phân tích kĩ lưỡng các phổ đo được, chúng tôi đã qui kết tín hiệu cộng hưởng của các proton trong các amin phối trí ở các phức M2 ÷ M16 như ghi trong bảng 6.13.

c. Tín hiệu proton nhóm NH và NH_2 ở các phức chất chứa morpholin

Như ở mục 6.2.4 đã thấy, proton thuộc nhóm NH, NH_2, OH, SH... được gọi là các proton linh động hoặc proton axit. Các proton này không những ít nhiều bị phân li mà còn có khả năng tạo liên kết hidro. Vì thế trong dung dịch chúng luôn bị trao đổi với nhau và với hidro linh động của dung môi hoặc của nước ẩm có trong dung môi. Chính vì vậy, phương pháp phổ ^1H NMR rất khó nhận được tín hiệu riêng biệt của nó. Hơn thế, proton này lại đính trực tiếp vào nitơ trong đó có đến 99% nguyên tử thuộc đồng vị ^{14}N có spin hạt nhân bằng 1 sẽ có thể gây tách tín hiệu của proton thành 3 hợp phần. Mặt khác, hạt nhân ^{14}N là hạt nhân tứ cực nên nó thường làm nhòe vân phổ của các hạt nhân mà nó tương tác. Ngoài ra, khi nhóm NH hoặc NH_2 trong

Bảng 6.13. Tín hiệu ^{1}H NMR của amin ở phức *cis*-[Pt Cl_2(Mor)(Am)], δ(ppm), J(Hz)

Hợp chất	Am	H2	H3	H4	H5	H6	H khác
M2 (*)	3 2 4 $-NH_2$ 5 6	7.56; d (**) J_{23} 7.8	7.47; t J_{32}, J_{34} 7.2	7.33; t J_{45} 7.2	7.47; t J_{56}, J_{54} 7.2	7.56; d J_{65} 7.8	
M3	CH_3 NH_2	-	7.36; dd J_{34} 7.5 J_{35} 1.5	7.27; td ^{3}J 7.0 ^{4}J 1.5	7.31; td ^{3}J 7.0 ^{4}J 1.5	7.42; dd J_{65} 7.5 J_{64} 1.5	CH_3:2.66;s NH:5.94; br.s
M4	CH_3- $-NH_2$	7.25; d J_{23} 8.5	7.13; d J_{32} 8.2	-	7.13; d J_{56} 8.2	7.25; d J_{65} 8.5	CH_3:2.25;s NH_2:5.60
M5	CH_3O- $-NH_2$	7.31; d J_{23} 8.8	6.90; d J_{32} 8.8	-	6.90; d J_{56} 8.8	7.31; d J_{65} 8.8	CH_3O:3.73;s NH_2:7.21; br.s
M6	C_2H_5O- $-NH_2$	7.44; d J_{23} 8.8	6.93; d J_{32} 8.8	-	6.93; d J_{56} 8.8	7.44; d J_{65} 8.8	$-CH_3$:1.35;t $-CH_2$:4.03;q ^{3}J7.0;NH_2:6.1
M7	NH_2 8 2 7 3 6 4 5	8.06; d J_{23} 8.0	7.54; dd ^{3}J 7.2	7.98; dd J_{43} 6.6 J_{42} 1.5	7.63; d J_{56} 8.0	7.70; td ^{3}J 8.4 ^{4}J 1.5	H7:7.83; td H8:8.92; dd ^{3}J 8.6; ^{4}J1.5
M8	2 N 6 3 5 4	9.23; d J_{23} 6.0 $^3J_{PtH}$42	7.41;t ^{3}J 7.0	7.80; t ^{3}J 7.0	7.41; t ^{3}J 7.0	9.23; d J_{65} 6.0	
M9	8 2 N 7 3 6 4 5	9.42; dd J_{23} 5.5, ^{4}J1.5 $^3J_{PtH}$ 42	7.59;dd J_{34} 8.2 J_{23} 5.5	8.54; d J_{43} 9.0	8.08; d J_{56} 6.5	7.78; td J_{67} 7.4 J_{68} 1.0	H7:8.06; t H8:9.89; d J_{87}: 9.0
M10	O^- 2 N 7 3 6 4 5	8.78; d J_{23} 5.0 $^3J_{PtH}$42	7.60; q J_{34} 8.5 J_{32} 5.0	8.61; d J_{43} 8.5	7.02; d J_{56} 8.0	7,37; t ^{3}J 8.0	H7:6.83; d J_{76}: 8.0
M11	3 2 4 $-CH_2NH_2$ 5 6	7.55;dd J_{23}7.0	7.42;dd J_{34}6.5	7.38;tt J_{42}1.5	7.42;dd J_{45}6.5	7.55;dd J_{56}7.0	CH_2: 3.98; t ^{3}J 6.5;$^3J_{PtH}$43 NH_2: 4.50;br.s
M12	3 2 4 $-CH_2CH_2NH_2$ 5 6	7.32; d ^{3}J 7.5	7.36; m un.	7.29; m un.	7.36; m un.	7.32; d ^{3}J 7.5	CH_2:2.96; m CH_2:3.03; m un.
M13	CH_3NH_2	CH_3 : 2.48; t; ^{3}J 6.5; $^3J_{PtH}$ 46 ; NH_2 : 3.95; br.s					
M14	$(CH_3)_2NH$	CH_3 : 2.64; d; ^{3}J 6; $^3J_{PtH}$ 42; NH: 4.67; br.s					
M15	$CH_3CH_2NH_2$	CH_3 : 1.23; t; ^{3}J 7; CH_2 :2.81; q; ^{3}J 7; ; NH_2 : 4.05; br.s					
M16	$(CH_3CH_2)_2NH$	CH_3 : 1.62; t; ^{3}J 7; CH_2 :2.84; q; ^{3}J 7;					

(*) Dung môi ghi phổ xem ở bảng 6.16.

(**)d: vân đôi, br: rộng, d.d: vân đôi.đôi, m: vân bội, ov:bị che phủ, q: vân bốn s: vân đơn, t: vân ba, t.d: vân ba-đôi, un: không phân giải.

các amin phối trí với Pt, thì chính đồng vị ^{195}Pt có spin hạt nhân bằng 1/2 (chiếm 34,9% tổng số nguyên tử Pt) lại tách vân 3 vừa nêu thành 6 hợp phần xen lấp nhau. Như vậy, vân cộng hưởng của proton nhóm NH hoặc NH_2 nếu xuất hiện trên phổ ^{1}HNMR thì sẽ phải là một vân tù. Và rõ ràng, điều kiện để vân này xuất hiện trên phổ là chất nghiên cứu phải được ghi phổ trên máy có độ phân giải cao, còn dung môi được sử dụng phải không tạo liên kết hiđro và khan (không có nước ẩm).

Do những lí do đó, trên phổ của các phức chất nghiên cứu không phải khi nào cũng xuất hiện vân cộng hưởng của các nhóm NH hoặc NH_2. Số liệu ở bảng 6.17 cho thấy:

- Vân cộng hưởng của H (NH hoặc NH_2) ở dạng tù và do đó cường độ tương đối của vân này thường khó được ghi chính xác (hình 6.23; 6.27).

- Độ chuyển dịch hóa học của proton nhóm NH hoặc NH_2 tăng nhiều so với proton của nhóm NH, NH_2 ở amin tự do.

d. Tương tác spin-spin ^{195}Pt - ^1H

Đồng vị ^{195}Pt (hàm lượng tự nhiên 35%) do có spin hạt nhân là 1/2 nên nó hoạt động trên phổ cộng hưởng từ hạt nhân. Nó làm xuất hiện 2 tín hiệu vệ tinh ở vân cộng hưởng của proton tương tác với nó (mục 6.3.1).

Ở các phức chất mà chúng tôi nghiên cứu về nguyên tắc phải có tương tác spin-spin giữa ^{195}Pt và proton ở nhóm amino phối trí. Nhưng vì tín hiệu của loại proton axit này (như phân tích ở trên) có khi không xuất hiện, có khi lại xuất hiện dưới dạng vân rất tù do đó không thể xác định được giá trị $^2J_{Pt-H}$. Chỉ đối với những proton vốn ít bị tương tác spin-spin với các hạt nhân khác mới có thể thấy rõ tương tác ^{195}Pt - ^1H. Chẳng hạn như ở vân cộng hưởng của nhóm CH_3 của metylamin ở 2,47 ppm trên hình 6.23. Ở các vân cộng hưởng của H2 ở các phức M8, M9, M10 ; của nhóm CH_2 ở M11, M15 và của nhóm CH_3 ở phức M13, M14 đã xác định được khoảng cách giữa 2 tín hiệu vệ tinh, $^3J_{PtH}$ vào khoảng 41-48 Hz. Giá trị $^3J_{PtH}$ đó là đặc trưng cho cấu hình *cis* của Pt(II), còn đối với cấu hình *trans* thì $^3J_{PtH}$ có giá trị khoảng 30-34 Hz.

Thực tế không phải khi nào cũng thấy rõ tương tác spin-spin giữa ^{195}Pt với các proton ở cách nhau 3 liên kết. Chẳng hạn như ở nhiều phức chất đã không thấy được tương tác spin-spin giữa ^{195}Pt với H_α của morpholin. Điều này được giải thích như sau: H_α như đã nêu vốn bị tách 3 lần để tạo ra 1 vân có dạng vân bốn. Chiều rộng của vân phổ này cỡ khoảng 40 Hz ($3 \times {}^3J_{aa} \approx 3 \times 13 \approx 39$ Hz và cộng với J_{ac}, J_{cc}), tức là không nhỏ hơn nhiều so với $^3J_{Pt-H}$ (khoảng 41,5 - 42 Hz) nên hai tín hiệu vệ tinh đã bị chính tín hiệu trung tâm che mất.

e. Vị trí không gian của morpholin và amin thơm trong cầu phối trí

Phổ cộng hưởng từ hạt nhân không chỉ cho những thông tin về cấu tạo hóa học mà nó còn cung cấp những thông tin về vị trí không gian của các hạt nhân trong phân

tử. Sự thay đổi độ chuyển dịch hóa học của các proton không chỉ cho biết sự thay đổi về cấu tạo hóa học mà còn liên quan tới vị trí không gian của nó trong phân tử, bởi vì sự chắn xa của các dòng điện vòng trong phân tử luôn là sự chắn bất đẳng hướng (mục 6.2.2).

Khi xem xét kĩ các dữ liệu ở bảng 6.12 chúng tôi nhận thấy: Độ chuyển dịch hóa học của các proton morpholin trong các phức chứa amin thơm (M2-M11, trừ H_{α}^{e} ở M9, H_{α}^{a}, H_{β}^{a} ở M10) đều nhỏ hơn so với ở các phức không chứa amin thơm (M13-M16). Trong một số trường hợp , thậm chí còn nhỏ hơn so với ở amin không phối trí (bình thường, khi phối trí thì tín hiệu proton của amin tăng lên). Kết luận quan trọng rút ra từ sự bất thường đó là: Trong cầu phối trí của Pt(II), morpholin và amin thơm chiếm vị trí *cis*, có những proton của morpholin "rơi" vào vùng chắn của dòng điện vòng của amin thơm nên độ chuyển dịch hóa học của chúng giảm.

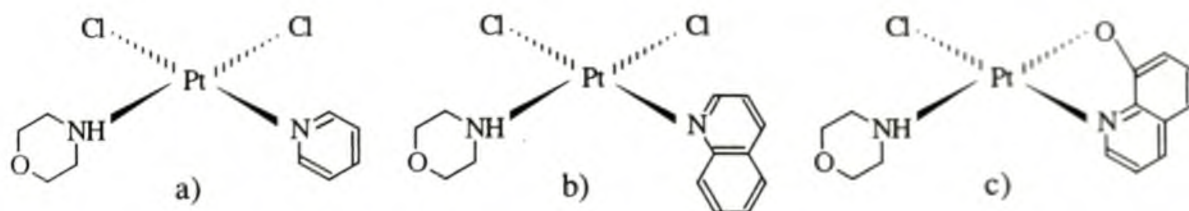
Các số liệu về độ chuyển dịch hóa học, hằng số tương tác spin - spin của các proton thuộc amin thơm trong các phức chất M2, M4, M5, M6, M8, M11, M13 (bảng 6.13) cho thấy: trong cầu phối trí của Pt(II) thì đều có sự tương đương giữa H2 và H6, H3 và H5 ở các amin thơm. Sự giống nhau về độ chuyển dịch hóa học và hằng số tương tác spin-spin giữa từng cặp proton đó phản ánh sự tương đương về cấu tạo hóa học và vị trí không gian của chúng trong cầu phối trí.

Bảng 6.12 cũng cho thấy: đối với tất cả các phức, trừ phức $[PtCl_2(Mor)(quinolin)]$ (M9), mỗi cặp $2H_{\alpha}^{a}$, $2H_{\alpha}^{e}$, $2H_{\beta}^{\alpha}$, $2H_{\beta}^{e}$ thể hiện bởi một vân cộng hưởng phân giải rất rõ ràng. Điều đó chứng tỏ rằng, ở các phức nghiên cứu,2 vị trí α của morpholin là tương đương, 2 vị trí β cũng tương đương.

Sự tương đương và sự phân giải rõ ràng của các cặp proton thơm H2 và H6, H3 và H5, của các cặp proton morpholin $2H_{\alpha}^{a}$, $2H_{\alpha}^{e}$, $2H_{\beta}^{\alpha}$, $2H_{\beta}^{e}$ như phân tích ở trên cho thấy mặt phẳng của phân tử amin thơm cũng như mặt dẹt của phân tử morpholin (mặt dẹt hợp bởi hai mặt song song của morpholin) đều vuông góc với mặt phẳng phối trí của Pt(II) như thí dụ ở hình 6.28a. Đó là cấu trúc duy nhất đảm bảo được sự tương đương về vị trí không gian của các cặp proton kể trên và cũng là cấu trúc giảm được tối đa lực đẩy van der Waals giữa 2 phối tử lớn ở vị trí *cis* với nhau.

Đối với phức M9 (hình 6.28b), do phối tử quinolin có cấu tạo không đối xứng, nên dù vòng morpholin và vòng quinolin cùng vuông góc với mặt phẳng phối trí nhưng chúng cũng không cân đối với nhau: 2 vị trí α và β (của morpholin) ở phía trên thì gần nhân pyriđin còn 2 vị trí α và β ở phía dưới thì gần nhân benzen của quinolin. Rõ ràng là 2 vị trí α không còn tương đương, 2 vị trí β cũng không còn tương đương như ở hình 6.28a nữa. Thật vậy, trên phổ của *cis*-$[PtCl_2(Mor)(quinolin)]$ (M9), 4 H_{α} cho 4 vân phổ riêng biệt: $2H_{\alpha}^{a}$ cho 2 vân bốn-đôi (q.d) ở 2,84 và 2,98

ppm; $2H_{\alpha}^{e}$ cho 2 vân đôi ở 3,09 và 3,12 ppm. Thêm nữa độ chuyển dịch hóa học của H_{α}^{e} lại lớn hơn của H_{α}^{a}, trong khi ở các phức khác thì ngược lại. Hai điều bất thường đó chính là do quan hệ không gian của vòng morpholin và vòng quinolin như đã nêu ở hình 6.28b.



Hình 6.28. a- Vòng morpholin và vòng thơm đều vuông góc với mặt phẳng phối trí và cân xứng với nhau; b- vòng morpholin và vòng thơm đều vuông góc với mặt phẳng phối trí nhưng không cân xứng với nhau; c- vòng morpholin vuông góc, vòng thơm thì nằm trùng trên mặt phẳng phối trí.

Riêng đối với *cis*-[PtCl(Mor)(8-OC_9H_6N)] (M10), khi thay thế 2 Cl để phối trí với Pt(II) thì phối tử 8-OC_9H_6N nhất thiết phải nằm trong mặt phẳng phối trí. Sự án ngữ không gian rất lớn của phối tử 8-oxiquinolin sẽ làm cho morpholin phải xoay vuông góc với mặt phẳng phối trí như ở hình 6.28c. Ở đó 2 vị trí α là tương đương và 2 vị trí β cũng là tương đương. Vì thế trên phổ của M10, 4 H_α chỉ cho 2 vân cộng hưởng, 4 H_β cũng chỉ cho 2 vân cộng hưởng như ở bảng 6.13.

Ở phức *cis*-[$PtCl_2$(Mor)($C_6H_5CH_2CH_2NH_2$)] (M12), nhân thơm ở xa vòng morpholin nên ảnh hưởng nhỏ đến tín hiệu proton của nó. Đối với phức M3, quan hệ không gian giữa 2 vị trí α của morpholin với dòng điện vòng của *o*-toluiđin (*o*-$CH_3C_6H_4NH_2$) khác nhau không đáng kể, nên chúng vẫn thể hiện tương đương.

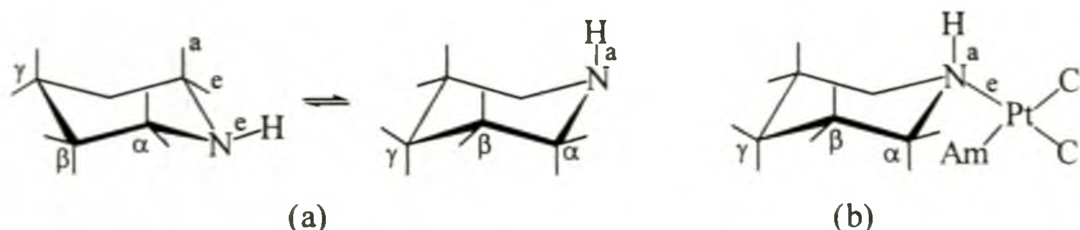
6.5.2. Phổ ^{1}H NMR của dãy phức chất *cis*-[$PtCl_2$(Piperiđin)(Amin)] [88, 96, 110]

Phức chất của Pt(II) chứa piperiđin thu hút được sự chú ý của nhiều nhà hoá học, phổ ^{13}C NMR, ^{195}Pt NMR của chúng đã được đề cập, tuy nhiên phổ ^{1}H NMR của piperiđin phối trí ở các phức đó thì hầu như chưa được phân tích. Kết quả nghiên cứu một cách hệ thống phổ ^{1}H NMR của piperiđin phối trí mà chúng tôi thu được sẽ được trình bày dưới đây.

a. Phân tích tín hiệu ^{1}H NMR của piperiđin phối trí

Ở phân tử piperiđin có 10 proton đính vào 5 nguyên tử cacbon và 1 proton đính vào nitơ. Mặc dù 10 proton đính với 3 cacbon không tương đương nhưng trên phổ ^{1}H

NMR của piperiđin chỉ có hai vân cộng hưởng. Vân thứ nhất ở 2,74 ppm là tín hiệu của 4 proton ở vị trí α (H_α), vân thứ hai ở 1,50 ppm là thuộc 4 proton ở vị trí β (H_β) và 2 proton ở vị trí γ (H_γ). Sở dĩ như vậy là vì ở nhiệt độ thường piperiđin tồn tại ở hai cấu dạng nằm cân bằng nhau như ở hình 6.29a. Tốc độ chuyển đổi giữa hai cấu dạng là lớn nên phương pháp ^{1}H NMR không phân biệt được H^a và H^e (a: axial, e: equaterial). Mặt khác, độ chuyển dịch hóa học của H_β và H_γ không khác nhau nhiều, chúng lại tương tác spin-spin với nhau tách tín hiệu của nhau thành nhiều hợp phần xen lẫn nhau nên $4H_\beta$ và $2H_\gamma$ chỉ tạo ra một vân cộng hưởng rộng ở 1,50 ppm.



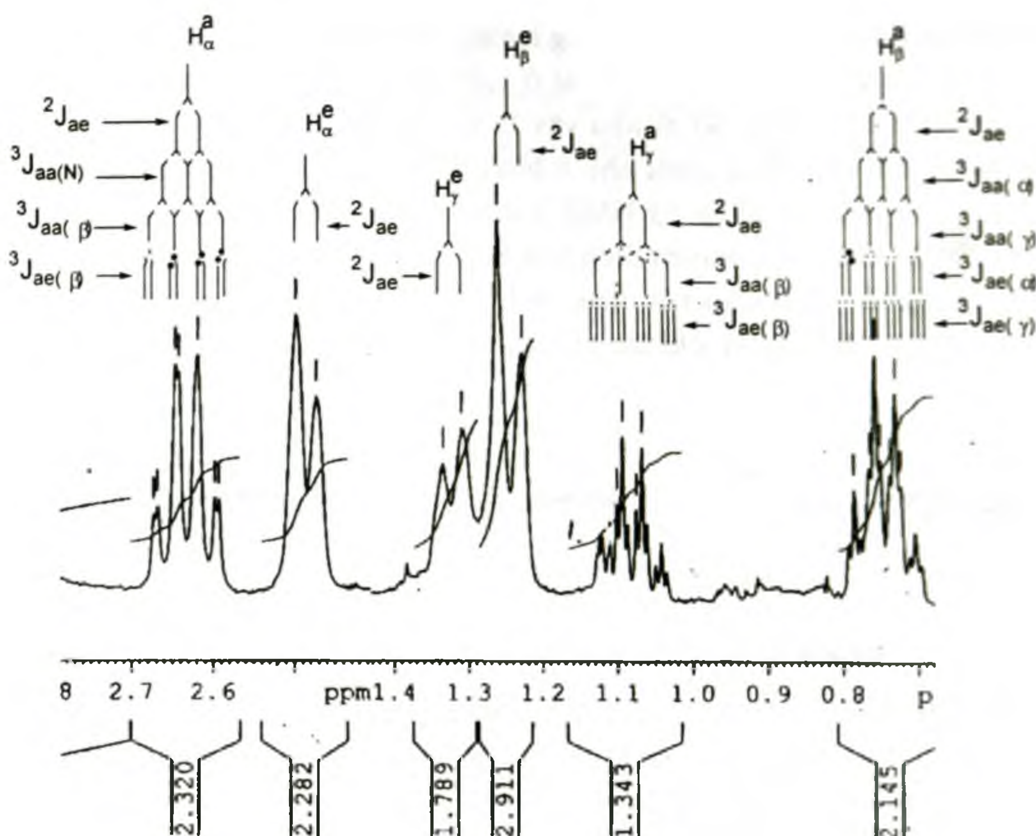
Hình 6.29. a- Sự chuyển đổi cấu dạng ở piperiđin;

b- Cấu trúc của phức *cis*-$[PtCl_2$(Piperiđin)(Amin)]: Am: $C_6H_5NH_2$ (P1), *o*-$CH_3C_6H_4NH_2$ (P2), *p*-$CH_3C_6H_4NH_2$ (P3), *p*-$CH_3OC_6H_4NH_2$ (P4), *p*-$C_2H_5OC_6H_4NH_2$ (P5), 1-naphtylamin (P6), pyriđin (P7), quinolin (P8), $C_6H_5CH_2NH_2$ (P9), $C_6H_5CH_2CH_2NH_2$ (P10), CH_3NH_2 (P11), $CH_3CH_2NH_2$ (P12), K([$PtCl_3$(Piperiđin)], P13).

Khi tạo phức với Pt(II) (hình 6.29b), do tạo thêm liên kết N → Pt và do nhóm $PtAmCl_2$ có kích thước lớn nên sự nghịch đảo ở N và sự chuyển đổi cấu dạng của piperiđin không xảy ra được nữa, khi đó H^a và H^e không thể chuyển đổi cho nhau nên tín hiệu của chúng phải thể hiện khác nhau. Vì vậy 10 proton đính với cacbon sẽ phân thành 4 nhóm không tương đương là $2H_\alpha^a$, $2H_\alpha^e$, $2H_\beta^a$, $2H_\beta^e$, $1H_\gamma^a$, $1H_\gamma^e$. Để làm ví dụ, trên hình 6.30 dẫn ra vùng phổ của piperiđin (Pip) phối trí ở phức chất $[PtCl_2(Pip)(\alpha\text{-}C_{10}H_7NH_2)]$ (P6).

Giống như sự phân tích các vân phổ của morpholin phối trí (mục 6.5.1a), sự phân tích các vân phổ piperiđin phối trí cũng dựa vào hằng số tách J giữa các proton trong xiclohexan dạng ghế. Trên hình 6.30 vân bốn-đôi có tâm ở 2,63 ppm là tín hiệu của $2H_\alpha^a$ (giống với vân bốn-đôi của $2H_\alpha^a$ của morpholin ở hình 6.26).

Vân phổ có tâm ở 0,75 ppm với cường độ ứng với 2H là tín hiệu của $2H_\beta^a$: H_β^a tương tác với H_β^e theo $^2J_{ae}$ =13,5 Hz, tương tác với H_α^a và với H_γ^a đều theo $^3J_{aa}$ = 13 Hz, tiếp theo lại tương tác với H_α^e và với H_γ^e đều theo $^3J_{ae}$ = 3,5 Hz. Kết qủa là vân phổ có dạng một vân bốn nhưng mỗi hợp phần bị tách thành 3 đỉnh (gọi là vân bốn-ba, *q.t*).



Hình 6.30. Phân tích các vân cộng hưởng proton của piperiđin phối trí.

Vân phổ có tâm ở 1,1 ppm với cường độ ứng với 1H là tín hiệu của H_γ^a: H_γ^a tương tác với H_γ^e / $^2J_{ae}$ =12,5 Hz, tương tác với 2 proton H_β^a / $^3J_{aa}$ = 13 Hz và tương tác với 2 proton H_β^e / $^3J_{ae}$ = 3,5 Hz. Kết qủa là vân phổ cũng xuất hiện như là một vân bốn nhưng mỗi hợp phần chia nhỏ thành 3 đỉnh giống với vân bốn-ba của 2H_β^a (nhưng cường độ thì bằng một nửa).

Mỗi proton H_α^e, H_β^e, H_γ^e đều tương tác với 1H^a cùng vị trí (H^a *gem*) theo $^2J_{ae}$ = 12,5 - 15 Hz và tương tác với các proton H^a, H^e ở vị trí kề bên (H *vicinal*) đều với hằng số tách bé (2 ÷3 Hz) nên các tín hiệu của 3 proton đó thể hiện như 3 vân đôi rộng tương ứng ở 2,48; 1,25; 1,32 ppm (hình 6.30) .

Như vậy phổ ^{1}H NMR của piperiđin trong cầu phối trí của Pt(II) là phổ bậc cao, phức tạp hơn nhiều so với phổ của morpholin phối trí. Tuy nhiên việc phân tích một cách tỉ mỉ , hệ thống đã giúp chúng tôi qui kết các tín hiệu cộng hưởng của piperiđin phối trí trong các phức chất nghiên cứu như ở bảng 6.14. Phổ của các phức P2, P3, P4, P5, P9, P11, P12 ghi trên máy 200 MHz, có một số vân phổ không phân giải tốt, nên không xác định được giá trị hằng số tách.

Bảng 6.14. Các vân cộng hưởng proton của piperiđin phối trí, δ(ppm), J(Hz)

Kí hiệu (*)	H_α^e (2H)	H_α^a (2H)	H_β^e (2H)	H_β^a (2H)	H_γ^e (1H)	H_γ^a (1H)	NH
P1 (c)	3.05;br.d (**) $^2J_{ae}$ 13	2.92;q.d; $^2J_{ae}$ 13 $^3J_{aa(N)}$, $^3J_{aa(\beta)}$ 12.5 $^3J_{ae(\beta)}$ 3.5	1.50;br.d $^2J_{ae}$ 13	1.40;q.t $^2J_{ae}$ 13 $^3J_{aa(\alpha)}$, $^3J_{aa(\gamma)}$ 12 $^3J_{ae(\alpha)}$, $^3J_{ae(\gamma)}$ 3.2	1.59;br.d $^2J_{ae}$ 13	1.30;q.t $^2J_{ae}$ 13 $^3J_{aa(\beta)}$ 12 $^3J_{ae(\beta)}$ 3.2	4.15 br.s
P2 (a)	2.90;m. ov.	2.90;m. ov.	1.42;m. un.	0.98;m. un.	1.48;m. un.	1.25;m. un.	-
P3 (a)	2.96;m. ov.	2.94;m. ov.	1.60;m. un.	1.35;m. un.	1.50;m. un.	1.20;m. un.	-
P4 (a)	3.01;m. ov.	2.90;m. ov.	1.55;m. un.	1.30;m. un.	1.50;m. un.	1.25;m. un.	-
P5 (a)	3.05;m. un.	2.95;m. un.	1.65;m. ov.	1.39;m. un.	1.60;m. ov.	1.35;m. un.	-
P6 (b)	2.48;br.d $^2J_{ae}$ 12.5	2.63;q.d; $^2J_{ae}$ 12.5 $^3J_{aa(N)}$, $^3J_{aa(\beta)}$ 12.5 $^3J_{ae(\beta)}$ 2.5	1.25;br.d $^2J_{ae}$ 13.5	0.75;q.t $^2J_{ae}$ 13.5 $^3J_{aa(\alpha)}$, $^3J_{aa(\gamma)}$ 13 $^3J_{ae(\alpha)}$, $^3J_{ae(\gamma)}$ 3.5	1.32;br.d $^2J_{ae}$ 12.5	1.10;q.t $^2J_{ae}$ 12.5 $^3J_{aa(\beta)}$ 12 $^3J_{ae(\beta)}$ 3.5	2.85 br.s
P7 (a)	3.19;m ov.	3.19;m ov.	1.62;m un.	1.50;m ov.	1.50;m ov.	1.38;m un.	-
P8 (b)	3.36;br.d 3.32;br.d $^2J_{ae}$ 14	2.62;q.d; 2.44;q.d $^2J_{ae}$ 14; $^3J_{aa(N)}$, $^3J_{aa(\beta)}$ 12; $^3J_{ae(\beta)}$ 3	1.46;m ov.	1.50;m ov.	1.35;br.d $^2J_{ae}$ 13.5	1.16;q.t $^2J_{ae}$ 13.5 $^3J_{aa(\beta)}$ 12.5 $^3J_{ae(\beta)}$ 3.0	4.30 br.s
P9 (a)	3.06;m un.	2.89;m un.	1.64;m un.	1.49;m ov.	1.49;m ov.	1.36;m un.	-
P10 (b)	3.25;br.d $^2J_{ae}$ 13	2.87;q.d $^2J_{ae}$ 13 $^3J_{aa(N)}$, $^3J_{aa(\beta)}$ 12 $^3J_{ae(\beta)}$ 3	1.64;br.d $^2J_{ae}$ 14	1.58;m ov.	1.55;m ov.	1.42;q.t $^2J_{ae}$ 13 $^3J_{aa(\beta)}$12.5 $^3J_{ae(\beta)}$ 3.0	3.95 br.s
P11 (a)	3.33;m un.	3.11;m un.	1.75;m un.	1.65;m ov.	1.65;m ov.	1.50;m un.	-
P12 (a)	3.32;m un.	3.15;m un.	1.75;m un	1.65;m ov.	1.65;m ov.	1.48;m un.	-
P13 (d)	3.17;br.t $^2J_{ae}$12 $^3J_{ae}$5	2.95;q.d $^2J_{ae}$ 12 $^3J_{aa(N)}$, $^3J_{aa(\beta)}$ 12 $^3J_{ae}$5	1.78;m $^2J_{ae}$12 $^3J_{ae}$5.5	1.67;m $^3J_{aa}$ 12 $^3J_{ae}$5.5	1.57;m $^2J_{ae}$12 $^3J_{ae}$5.3	1.40;m $^2J_{ae}$12 $^3J_{aa}$ 11.5 $^3J_{ae}$5.6	-

(*) Dung môi : (a) CD_3OD; (b) CD_3CN; (c) CD_3COCD_3 ; (d) D_2O

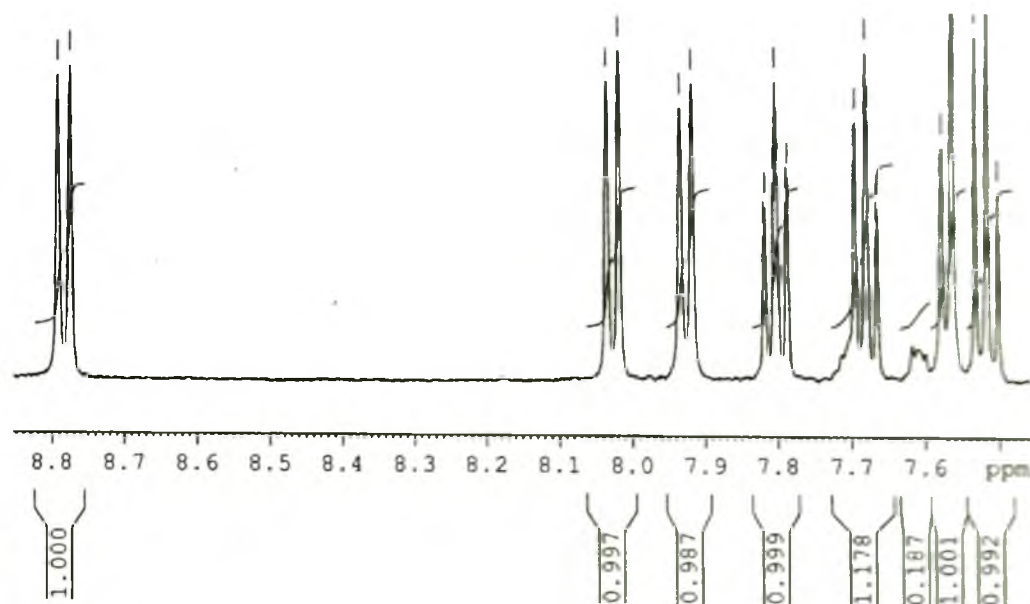
(**) br: broadened, d: doublet, m: multiplet, ov: overlapped, q.d: quartet of doublets, q.t: quartet of triplets, s: singlet, un: unresolved.

Bảng 6.14 cho thấy: độ chuyển dịch hóa học của proton nhóm NH ở piperiđin phối trí đều tăng nhiều so với piperiđin tự do. Đó là do mật độ electron ở nitơ giảm mạnh khi đã tạo liên kết phối trí N → Pt(II). Tín hiệu của các proton H_α, H_β, H_γ ở piperiđin phối trí thể hiện khác hẳn với ở piperiđin không phối trí. Điều đó là do sự tạo phức đã làm cố định 1 cấu dạng ghế của piperiđin.

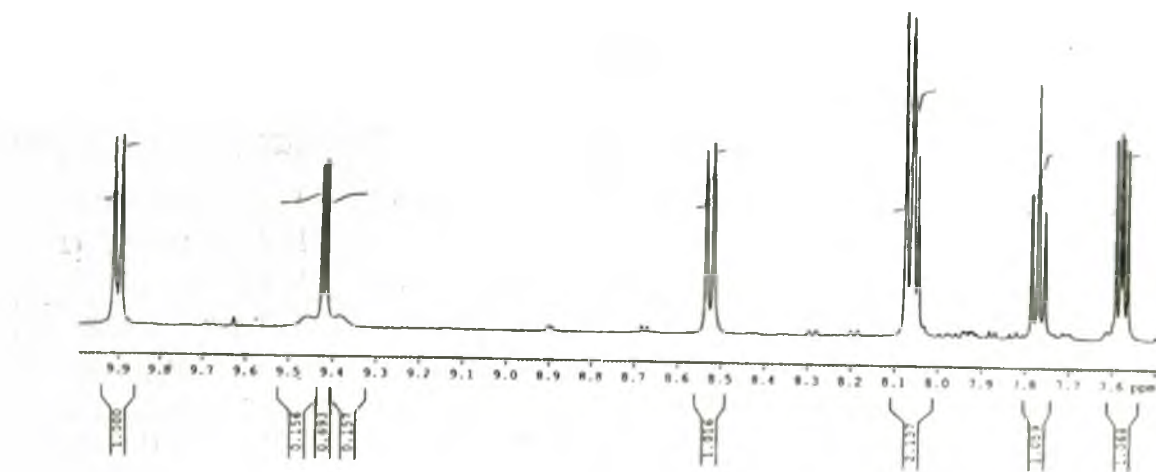
Sự phân tích vân cộng hưởng của H_α^a cho thấy giá trị hằng số tách giữa H_α^a và proton nhóm NH bằng 12 - 12,5 Hz (bảng 6.14), ứng với $^3J_{aa}$ ở dạng ghế. Điều đó chứng tỏ liên kết N-H thuộc liên kết a, liên kết N → Pt là liên kết e như biểu diễn ở hình 6.29b. Cấu trúc đó là hợp lí vì nhóm $PtAmCl_2$ là một nhóm cồng kềnh.

b. Phân tích tín hiệu ^{1}H NMR của amin phối trí trong các phức chất chứa piperiđin

Tín hiệu cộng hưởng proton của α-naphtylamin ở phức chất P6, của quinolin ở phức chất P8 (2 amin phối trí có phổ proton phức tạp nhất) được trình bày ở hình 6.31 và 6.32. Việc quy kết các vân cộng hưởng proton của các amin phối trí dựa vào độ chuyển dịch hóa học, vào sự tách vân phổ do tương tác spin - spin và dựa vào cường độ tương đối của vân phổ, tương tự như đối với dãy phức chất chứa morpholin. Kết quả phân tích được liệt kê ở bảng 6.15.



Hình 6.31. Tín hiệu ^{1}H NMR của α-naphtylamin ở phức $[PtCl_2(Pip)(\alpha\text{-}C_{10}H_7NH_2)]$.



Hình 6.32. Tín hiệu ^{1}H NMR của quinolin ở phức $[PtCl_2(Pip)(C_9H_7N)]$.

Bảng 6.15. Tín hiệu ^{1}H NMR của amin ở phức *cis*-$[Pt\ Cl_2(Pip)(Am)]$, δ(ppm), J(Hz)

Kí hiệu	Am	H2	H3	H4	H5	H6	H khác
P1 (c)	3 2 4 $-NH_2$ 5 6	7.64;d J_{23} 8.5	7.45;t (*) J_{23},J_{34} 8:4	7.36;t J_{43} 8.5	7.45;t J_{56},J_{54} 8.4	7.64;d J_{65} 8.5	-
P2 (a)	3 CH_3 $-NH_2$ 5 6	-	7..28;d J_{34} 7.7	7.30;dd J_{45} 8.1	7.33;dd J_{56} 8.1	7.37;d d J_{64} 1.8	*o*-CH_3: 2.73;s
P3 (a)	3 2 CH_3- $-NH_2$ 5 6	7.34;d J_{23} 8,1	7. 22;d J_{32} 8,1	-	7..22;d J_{56} 81	7.34;d J_{65} 8,1	*p*-CH_3 : 2.32;s
P4 (a)	3 2 CH_3O- $-NH_2$ 5 6	7.41;d J_{23} 8.4	6.96;d J_{32} 8.4	-	6.96;d J_{56} 8.4	7.41;d J_{65} 8.4	*p*-CH_3O: 3.80;s
P5 (a)	3 2 C_2H_5-O- $-NH_2$ 5 6	7.44;d J_{23} 8.8	6.99; dd J_{32} 8.8	-	6.99;d J_{56} 8.8	7.44;d J_{65} 8.8	CH_3:1,42;t CH_2:4.08;q
P6 (b)	NH_2 8 2 7 3 6 4 5	8.03; d J_{23} 8.0	7.52; t J_{34} 7.0	7.93;d J_{43} 8.0	7.57;dd J_{56} 8.0	7.68;t J_{67} 8.0	H7:7.80;t H8:8.78;d
P7 (a)	4 3 5 2 N 6	8.92;dd J_{23} 6.3	7.55;dd J_{34} 7.6	7.98;t J_{43} 7.6	7.55;dd J_{54} 7.6	8.92;d d J_{65} 7.5	$J_{24} = J_{46} = 1.4$ $^{3}J_{PtH}$ **41**

Bảng 6.15. *(tiếp theo)*

Kí hiệu	Am	H2	H3	H4	H5	H6	H khác
P8 (b)	5, 4, 3, 6, 7, N, 2, 8	9.42;dd J_{23} 5.0 J_{24} 1.5	7.57;dd J_{34} 8.2	8.52;d J_{43} 8.5	8.07;d J_{56} 8.5	7.77;d d J_{67} 8.0 J_{78} 8.0	H7:8.05;dd H8:9.90;d **H2:$^{3}J_{PtH}$ 42**
P9 (a)	3, 2, 4, 5, 6 $-CH_2-NH_2$	7.63;d J_{23} 8.2	7.45;m J_{34} 8.6	7.33;m J_{43} 8.0	7.45;m J_{54} 8.6	7.63;d J_{65} 8.2	CH_2:3.98 ***$^{3}J_{PtH}$ 46Hz***
P10 (b)	3, 2, 4, 5, 6 β α $-CH_2CH_2NH_2$	7..28;d J_{23} 7.5	7.34;m J_{32} 8.0 J_{34} 7.5	7.26;m J_{43} 7.5	7.34;m J_{54} 7.5	7.28;d J_{65} 7.5	$^{\alpha}CH_2$:3.04;t $^{\beta}CH_2$:2.95;t NH_2:3.95;s
P11 (a)	CH_3NH_2	CH_3: 2.53; s, ***$^{3}J_{PtH}$ 48***					
P12 (a)	$CH_3CH_2NH_2$	CH_3: 1.32; t		CH_2: 2.85; q		$^{3}J_{HH}$ 7; ***$^{3}J_{PtH}$ 48***	

Dung môi: (a) CD_3OD; (b) CD_3CN; (c) CD_3COCD_3 .

(*) d: doublet, dd: doublet of doublets, m: multiplet, q: quartet, s: singlet, t: triplet.

c. Tín hiệu proton nhóm NH và NH_2 ở phức chứa piperiđin

Tín hiệu proton nhóm NH, NH_2 của các amin phối trí đôi khi không xuất hiện rõ ràng trên phổ ^{1}H NMR (bảng 6.15). Nhìn chung độ chuyển dịch hóa học của các proton này đều tăng nhiều so với độ chuyển dịch hóa học của chúng ở amin tự do. Điều này là do sự phối trí $N \rightarrow Pt(II)$ làm cho nitơ trở thành thiếu hụt electron tương tự như trong $-N^{+}H_3$ đồng thời khi đó không còn cặp electron tự do ở nitơ nên kết qủa là các proton đó cộng hưởng ở trường yếu hơn tức là có độ chuyển dịch hóa học tăng so với khi nitơ không phối trí. Các vân cộng hưởng của proton ở nhóm NH và NH_2 đều có dạng tù là vì các proton này tương tác với hạt nhân ^{14}N là hạt nhân tứ cực có spin = 1, lại có thể tham gia liên kết hiđro với dung môi và còn bị các proton đính với C_{α} tách tiếp nữa.

d. Tương tác spin - spin ^{195}Pt - ^{1}H

Ở phổ proton của nhiều phức chất đã không quan sát được rõ ràng các tín hiệu vệ tinh do tương tác ^{195}Pt - ^{1}H. Nguyên nhân đã được nêu khi phân tích phổ của dãy phức chất chứa morpholin ở mục 6.5.1a. Đối với các phức P7, P8, P9, P11, P12 đã xác định được giá trị hằng số tách $^{3}J_{PtH}$ vào khoảng 41-48 Hz (bảng 6.15).

Việc phân tích tương tác spin - spin ^{195}Pt-^{1}H có ý nghĩa quan trọng.

Thứ nhất, chính sự có mặt của hai vệ tinh đã làm cho tín hiệu của proton bị tách bởi ^{195}Pt có hình dạng đặc biệt, do đó dễ dàng phân biệt với các proton khác. Chẳng hạn trên hình 6.32, vân đôi-đôi ở 9,42 ppm có 2 tín hiệu vệ tinh. Tổng cường độ của tín hiệu chính và 2 tín hiệu vệ tinh mới đủ 1 H. Hai tín hiệu vệ tinh cách nhau 42 Hz ứng với giá trị $^3J_{PtH}$. Vân phổ đó phải quy cho H2 (H2 cách Pt đúng 3 liên kết) chứ không thể quy cho H8 (H8 cách Pt đúng 4 liên kết). Vân đôi ở 9,90 ppm mặc dù có độ chuyển dịch hoá học lớn hơn nhưng là thuộc H8 chứ không phải thuộc H2. Ngược lại, ở quinolin không phối trí, độ chuyển dịch hóa học của H2 (8,8 ppm) lớn hơn so với của H8 (8,0 ppm). Ví dụ này cho thấy: khi phân tích phổ của phức chất không nên tịnh tiến phổ của phân tử chưa phối trí thành phổ của phối tử trong cầu phối trí.

Thứ hai, từ việc phân tích tương tác ^{195}Pt đối với các phức chất nghiên cứu, chúng tôi đã xác định được giá trị $^3J_{PtH}$ dùng để xác định cấu hình của chúng. Theo tác giả [107] và theo kết quả nghiên cứu của chúng tôi đối với dãy phức *cis*-[Pt Cl_2(Morpholin)(Amin)] và với các cặp đồng phân *cis*-, *trans*-[$PtCl_2$(Pip)(C_5H_5N)]; *cis*-, *trans*-[$PtCl_2$(Pip)(C_9H_7N)] thì giá trị $^3J_{PtH}$ đặc trưng đối với cấu hình *cis* là 42 ± 2 Hz, đối với cấu hình *trans* là 31,5 ± 2 Hz. Giá trị $^3J_{PtH}$ xác định được đối với một số phức chất dãy [$PtCl_2$(Pip)(Am)] nằm vào khoảng 41 - 48 Hz. Số liệu đó chứng tỏ các phức chất nghiên cứu có cấu hình *cis*.

Chúng tôi nhận thấy rằng, khi sản phẩm *cis*-điamin hỗn tạp của Pt(II) có lẫn đồng phân *trans* thì trên phổ ^1H NMR sẽ có hai bộ tín hiệu với các giá trị $^3J_{PtH}$ đặc trưng cho từng loại cấu hình. Tỉ lệ cường độ giữa các vân phổ cộng hưởng tương ứng ở hai đồng phân sẽ phản ánh tỉ lệ hàm lượng giữa hai đồng phân có trong sản phẩm. Khi phức *cis*-điamin hỗn tạp không chứa đồng phân *trans* hoặc hàm lượng đồng phân *trans* không đáng kể thì trên phổ ^1H NMR chỉ có một bộ tín hiệu duy nhất.

e. Vị trí không gian của piperiđin và amin thơm trong các phức [Pt(Pip)Am)Cl_2]

Ở phần trên, ta đã xác định được rằng piperiđin phối trí ở dạng ghế, liên kết N-Pt là liên kết biên (equarorial), piperiđin và amin ở vị trí *cis*. Vấn đề đặt ra là vị trí của chúng so với mặt phẳng phối trí của Pt(II) như thế nào?

Bảng 6.14 cho thấy: độ chuyển dịch hóa học của proton thuộc piperiđin ở các phức chứa amin thơm (P1- P9, trừ H_α^e của P8) đều nhỏ hơn so với ở các phức không chứa amin thơm (P11, P12, P13), có một vài trường hợp (các proton của P6, proton H_γ^a của tất cả các phức) còn nhỏ hơn cả ở piperiđin không phối trí. Nguyên nhân của sự bất thường đó chỉ có thể là do các amin thơm (ở các phức P1- P9) với dòng điện vòng tạo ra từ hệ electron π thơm đã gây tác dụng chắn đối với một số proton của piperiđin. Điều này một lần nữa khẳng định cấu hình *cis* của phức chất (vì nếu như

amin thơm ở vị trí *trans* với piperiđin thì không thể gây hiệu ứng chắn tới piperiđin được). Vùng chắn của nhân benzen nằm ở trục vuông góc với mặt phẳng nhân (hình 6.8, mục 6.2.2). Từ đó đã gợi cho ta một ý niệm về vị trí tương hỗ của nhân thơm và vòng piperiđin mà dưới đây sẽ được sáng tỏ hơn.

Bảng 6.14 cho thấy ở các phức nghiên cứu (trừ P8) hai proton H_{α}^{a} là tương đương (chỉ tạo ra một tín hiệu cộng hưởng). Tương tự như vậy $2H_{\alpha}^{c}$, $2H_{\beta}^{a}$, $2H_{\beta}^{c}$ cũng là những cặp tương đương. Bảng 6.15 còn cho thấy ở các phức P1, P3, P4, P5, P7, P9 và P10 thì hai proton ở mỗi cặp (H2, H6) và (H3, H5) của nhân thơm phối trí cũng cùng cho một tín hiệu, chứng tỏ chúng cũng tương đương nhau về vị trí không gian.

Chỉ có một cấu trúc đảm bảo sự tương đương về vị trí không gian của 2 proton ở từng cặp trong cả 5 cặp proton nói trên là mặt phẳng của phân tử amin thơm cũng như mặt dẹt của phân tử piperiđin đều vuông góc với mặt phẳng phối trí của Pt((II) như trình bày ở hình 6.33. Điều này tương tự như nhận xét đã nêu khi nghiên cứu các phức chất chứa morpholin ở trên.



Hình 6.33. a- Vòng piperiđin và vòng thơm đều vuông góc với mặt phẳng phối trí và cân đối với nhau; b- Vòng piperiđin và vòng thơm đều vuông góc với mặt phẳng phối trí nhưng không cân đối với nhau.

Ở phổ của *cis*-[Pt Cl_2(Pip)(C_9H_7N)] (P8) có điều bất thường là 4 H_α cho 4 vân cộng hưởng riêng biệt: 2,44 ppm, q.d, (1H); 2,62 ppm, q.d, (1H); 3,32 ppm, d, (1H); 3,36 ppm, d, (1H). Nguyên nhân là do vòng quinolin không đối xứng như vòng benzen hoặc vòng pyriđin nên dù vòng piperiđin và vòng quinolin cùng vuông góc với mặt phẳng phối trí nhưng chúng cũng không cân đối với nhau: 2 vị trí α và β (của piperiđin) ở phía trên thì gần nhân pyriđin còn 2 vị trí α và β (của piperiđin) ở phía dưới thì gần nhân benzen của quinolin (hình 6.33b). Rõ ràng là 2 vị trí α không còn tương đương, 2 vị trí β cũng không còn tương đương như ở hình 6.33a nữa.

Giống như ở xiclohexan (mục 6.2.4), ở piperiđin phối trí $\delta_{H_a} < \delta_{H_e}$ (bảng 6.14). Thế nhưng ở morpholin phối trí, đối với proton H_α thì $\delta_{H_a} > \delta_{H_e}$ (bảng 6.12). Chúng tôi cho rằng sự chắn xa bất đẳng hướng của các cặp electron ở nguyên tử O morpholin đã gây ra sự bất thường đó.

Những kết luận rút ra từ việc nghiên cứu phổ ^1H NMR của các phức chất Pt(II) chứa morpholin và piperiđin:

Nhờ nghiên cứu một cách hệ thống 2 dãy phức chất *cis*-điamin không thuần của Pt(II), trên cơ sở phân tích đầy đủ tương tác spin - spin ở các hệ spin bậc cao, phân tích chi tiết những biến đổi của tín hiệu cộng hưởng (độ chuyển dịch hóa học, các giá trị hằng số tách, hình dạng vân phổ) của các proton của morpholin, piperiđin và các amin khác trong cầu phối trí, so sánh, đối chiếu các vân phổ của các amin phối trí với nhau và với các amin không phối trí, chúng tôi đã thu được một số kết quả chính dưới đây.

Xây dựng được mô hình không gian của các phức nghiên cứu như sau:

- Morpholin và piperiđin ở dạng ghế, liên kết N → Pt ở dạng e, còn liên kết N-H thì ở dạng a.

- Hai phân tử amin trong cầu phối trí của Pt(II) ở vị trí *cis* với nhau.

- Ở nhiệt độ thường sự quay của các phối tử lớn như morpholin, piperiđin, amin thơm quanh trục phối trí không xảy ra, hoặc xảy ra không thấy được theo thang thời gian cộng hưởng từ hạt nhân.

- Mặt phẳng của phân tử amin thơm và mặt dẹt của morpholin hoặc piperiđin đều vuông góc với mặt phẳng phối trí.

Cấu trúc không gian chi tiết như vậy (xem các hình 6.27, 6.33) cũng có thể có được nhờ phương pháp nhiễu xạ tia X, tuy nhiên sẽ tốn rất nhiều công sức và thời gian.

Lần đầu tiên tìm ra dấu hiệu để xác định tín hiệu của H^a và H^c ở mỗi vị trí α, β đối với morpholin và α, β, γ đối với piperiđin phối trí. Lần đầu tiên đã xác định được bộ giá trị hằng số tách (J) ($^2J_{ac}$ hay J_{gem} ≈ 13,- 15 Hz, $^3J_{aa(HC\text{-}CH)}$ ≈ 12 - 13 Hz, $^3J_{ac(HC\text{-}CH)}$ ≈ $^3J_{ce(HC\text{-}CH)}$ ≈ 1,5 - 3,5 Hz ở các phối tử morpholin, piperiđin. Đã xác định được giá trị $^3J_{PtH}$ đặc trưng đối với cấu hình *cis* là 42 ± 2 Hz, của cấu hình *trans* là 31,5 ± 2 Hz. Bộ giá trị này sẽ là cơ sở cho việc phân tích phổ ^1H NMR của morpholin, piperiđin hoặc amin khác phối trí không chỉ với Pt(II) mà có thể cả với các kim loại khác nữa.

Các giá trị độ chuyển dịch hóa học và hằng số tách ghi ở các bảng 6.12, 6.13, 6.14, 6.15 sẽ cung cấp cho ta những dữ liệu quý về tín hiệu proton của amin phối trí đủ các loại (đồng vòng, dị vòng, thơm, béo).

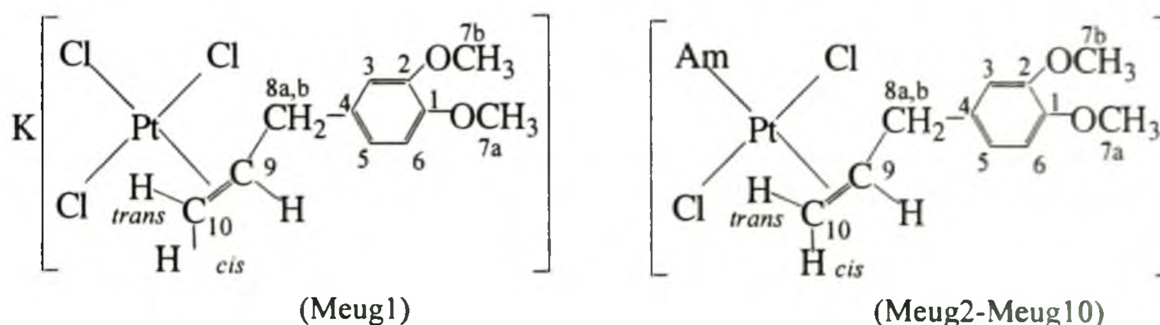
6.5.3. Phổ ^1H NMR của phức chất kim loại với olephin [109, 111, 112]

Phổ ^1H NMR của phức olephin đơn giản nhất, $K[Pt(C_2H_4)Cl_3]$, đã được phân tích ở mục 6.3.1. Kết quả phân tích phổ của hàng loạt phức olephin khác của Pt cho thấy: các proton olephin phối trí đều cộng hưởng ở trường mạnh hơn so với khi không phối trí; độ chuyển dịch hoá học chịu ảnh hưởng mạnh của phối tử ở vị trí

trans; giá trị hằng số tách $^2J_{PtH}$ đều gần với trường hợp phức ankyl platin (vào khoảng 70 Hz). Điều đó chứng tỏ có sự chuyển trạng thái lai hoá của Csp^2 etilenic sang Csp^3. Kết quả là sự phối trí đã làm dài thêm liên kết cacbon-cacbon và làm lệch các nguyên tử hiđro ra ngoài mặt phẳng phân tử olephin.

Một chủ đề lí thú trong cấu trúc phức olephin của platin là sự quay quanh trục phối trí Pt-olephin. Bằng chứng của sự quay đó là sự hoà nhập các tín hiệu của các proton không tương đương khi nhiệt độ cao hơn một giới hạn nào đó. Chẳng hạn, đối với loạt phức [Pt(RCH=CH_2)(pyridin thế)Cl_2], ở nhiệt độ thường đã xảy ra sự quay quanh trục phối trí. Chỉ khi hạ thấp nhiệt độ, tức là làm "đông"sự quay thì người ta mới phân biệt được tín hiệu của các cấu dạng bền. Phổ ^1H NMR của dãy phức K[Pt($RC_6H_4CH=CH_2$)Cl_3] đã được nghiên cứu trong công trình [58]. Ba proton etilenic hợp thành hệ spin ABC (mục 6.3.1) các tín hiệu của chúng phân giải rõ ràng chứng tỏ sự quay quanh trục phối trí Pt-olephin không xảy ra ở nhiệt độ thường .

Phổ ^1H NMR của dãy phức platin chứa các aryl olephin thiên nhiên như anetole, safrole, metyleugenol đã được chúng tôi nghiên cứu trong các công trình [112, 113]. Ví dụ dãy phức chất chứa metyleugenol (Meug) có công thức như ở hình 6.34, phổ của một đại diện cho chúng được dẫn ra ở hình 6.35.

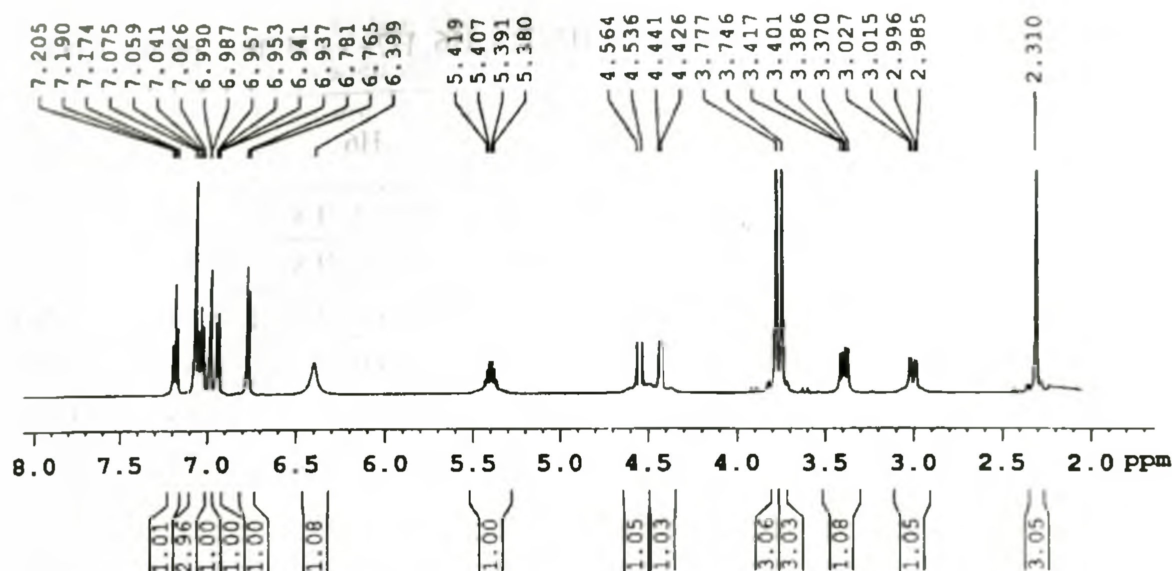


(Meug1) (Meug2-Meug10)

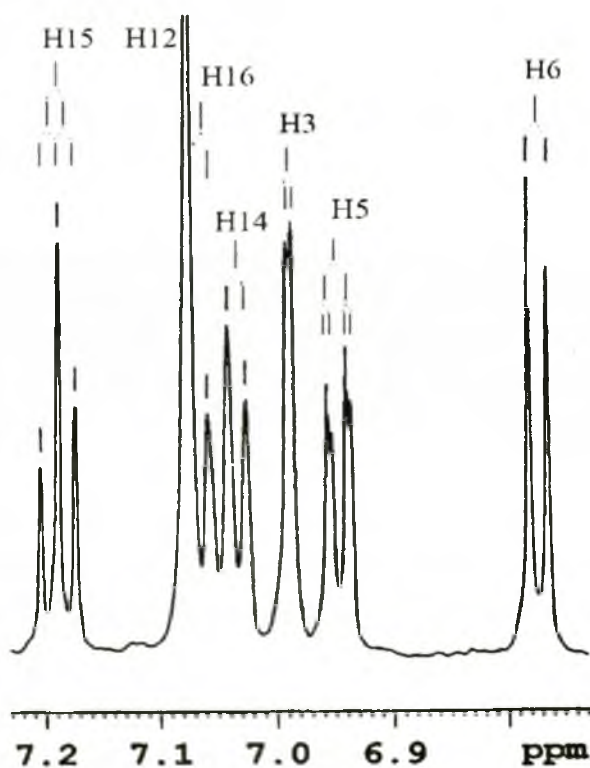
Am: NH_3 (Meug**2**), CH_3NH_2 (Meug**3**), $(C_2H_5)_2NH$ (Meug**4**), *o*-$CH_3C_6H_4NH_2$ (Meug**5**), *m*-$CH_3C_6H_4NH_2$ (Meug**6**), *p*-$CH_3C_6H_4NH_2$ (Meug**7**), *o*-$CH_3OC_6H_4NH_2$ (Meug**8**), *m*-$CH_3OC_6H_4NH_2$ (Meug**9**), *p*-$CH_3OC_6H_4NH_2$ (Meug**10**).

Hình 6.34. Công thức cấu tạo dãy phức chất Pt(II) chứa metyleugenol.

Để thuận tiện cho việc phân tích phổ của dãy phức trên, chúng tôi đã ghi cả phổ của metyleugenol (Meug). Trước hết hãy quy kết tín hiệu các proton của metyleugenol ở xa nhóm tạo phức, tức các proton H3, H5, H6, H7a và H7b (bảng 6.16).



Hình 6.35. Phổ ¹H NMR của phức chất *trans*-[$PtCl_2$(Meug)(*m*-toluidin)].



Hình 6.36. Vùng phổ 6,6 - 7,3 ppm ở hình 6.35.

a. Proton H3, H5, H6 và H7

Proton H3 do tương tác với H5 qua 4 liên kết nên tín hiệu của nó là 1 vân đôi với ^4J = 1-2 Hz. Proton H6 do tương tác với H5 qua 3 liên kết nên tín hiệu của nó là 1 vân đôi với ^3J = 8-9 Hz. Proton H5 do tương tác với H6 qua 3 liên kết và với H3 qua 4 liên kết nên tín hiệu của nó là 1 vân đôi- đôi với ^3J = 8-9 Hz và ^4J = 1-2 Hz (xem hình 6.36).

Các proton H7a, H7b thuộc 2 nhóm metoxy không tương tác với proton nào nên tín hiệu của chúng là các vân đơn với độ chuyển dịch hoá học 3,7-3,9 ppm (bảng 6.16). Tuy nhiên việc quy vân đơn nào cho H7a, vân đơn nào cho H7b thì phải sử dụng phổ cộng hưởng từ hạt nhân 2 chiều (xem mục 6.7). Kết quả phân tích phổ 2 chiều cho thấy proton H7b cộng hưởng ở trường mạnh hơn proton H7a tức là δ7b < δ7a (trừ phức Meug1, hình 6.53 và mục 6.8.1).

Bảng 6.16. Tín hiệu cộng hưởng của H3, H5, H6, H7a và H7b, δ(ppm), J(Hz)

Hợp chất, (Dung môi)	H3	H5	H6	H7a	H7b
Meug, (a)	7,36 d, ^{4}J 1,5	6,93 dd, ^{3}J 8, ^{4}J 1,5	6.91 d, ^{3}J 8	3,89 s	3,87 s
Meug1, (b)	7,36 d, ^{4}J 1,5	6,93 dd, ^{3}J 8, ^{4}J 1,5	6.91 d, ^{3}J 8	3,87 s	3,89 s
Meug2, (a)	6,87 s	6,89 dd, ^{3}J 8, ^{4}J 1,5	6.84 d, ^{3}J 8	3,89 s	3,87 s
Meug3, (a)	6,87 d, ^{4}J 1,5	6,89 dd, ^{3}J 8, ^{4}J 1,5	6.84 d, ^{3}J 8	3,83 s	3,78 s
Meug4, (c)	7,02 d, ^{4}J 2	6,92 dd, ^{3}J 8, ^{4}J 2	6.90 d, ^{3}J 8	3.83 s	3,78 s
Meug5, (b)	6,97 s	6,92 dd, ^{3}J 8,5, ^{4}J 1,5	6.88 d, ^{3}J 8.5	3,78 s	3,76 s
Meug6, (d)	6,99 d, ^{4}J 2	6,95 dd, ^{3}J 8, ^{4}J 2	6.77 d, ^{3}J 8	3,78 s	3,75 s
Meug7, (c)	6,97 s, ^{4}J 2	6,94 dd, ^{3}J 8, ^{4}J 2	6.78 d, ^{3}J 8	3,79 s	3,75 s
Meug8, (d)	7,00 d, ^{4}J 1,5	6,96 dd, ^{3}J 8, ^{4}J 1,5	6.86 d, ^{3}J 8	3,80 s	3,76 s
Meug9, (c)	7,03 d, ^{4}J 2	6,92 dd, ^{3}J 8,5, ^{4}J 2	6.81 d, ^{3}J 8.5	3,79 s	3,78 s
Meug10, (c)	7,01 d, ^{4}J 2	6,95 dd, ^{3}J 8, ^{4}J 2	6.80 d, ^{3}J 8	3,79 s	3,75 s

Dung môi: (a) $CDCl_3$, (b) CD_3OD, (c) $CD_3CO\ CD_3$, (d) CD_3CN.

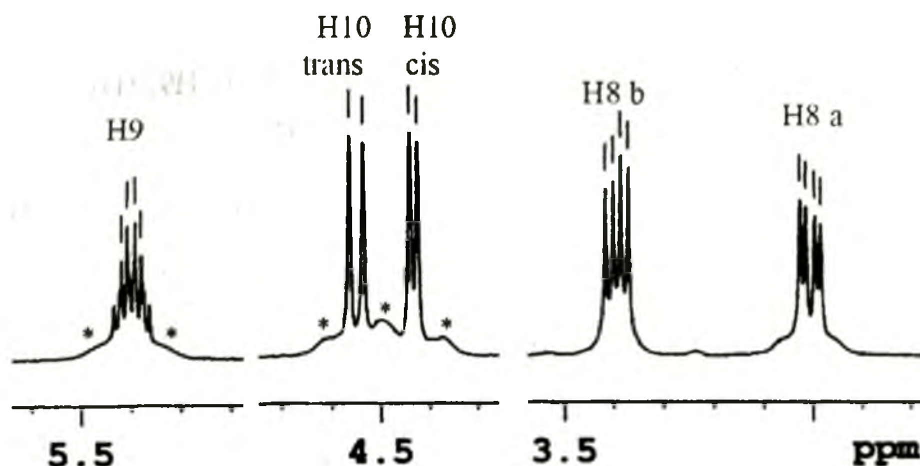
Bảng 6.16 cho thấy độ chuyển dịch hóa học của các proton H3, H5, H6, H7a, H7b của metyleugnol phối trí thay đổi không nhiều so với độ chuyển dịch hóa học của các proton này ở dạng tự do. Điều đó là dễ hiểu vì các proton này đều ở xa nhóm tạo liên kết với Pt. Tuy nhiên trật tự độ chuyển dịch hoá học của các proton ở nhân thơm của metyleugenol phối trí thì thay đổi hẳn so với phối tử tự do. Ở metyleugenol tự do thì δH6 > δH3 và δH5 còn ở dạng phối trí thì δH6 < δH3 và δH5. Nguyên nhân là do khi phối trí với Pt(II) ảnh hưởng electron của nhánh allyl (CH_2=CH–CH_2–) tới vòng benzen đã thay đổi so với ở phối tử tự do.

b. Proton H8, H9, H10

Proton H8, H9, H10 là những proton ở gần trung tâm tạo phức. Tín hiệu cộng hưởng của chúng ở phức chất *trans*-[PtCl$_2$(Meug)(*m*-Toluidin)] được trình bày ở hình 6.37.

Hai proton H8 của metyleugenol tự do là tương đương, chúng thể hiện chỉ bởi một vân đôi ở 3,22ppm, ^{3}J 6,5, cường độ ứng với 2H. Trên phổ ^{1}H NMR của các phức chất Meug1 - Meug10 hai proton này thể hiện bởi 2 vân riêng biệt với giá trị độ cdhh chênh nhau khá lớn, trong đó một proton có độ cdhh lớn hơn và proton còn lại có độ cdhh nhỏ hơn so với H8 ở metyleugenol không phối trí. Vì thế chúng tôi ký hiệu hai proton này là H8a và H8b. Sở dĩ hai proton H8 của Meug trong các phức chất nghiên cứu trở thành không tương đương nhau là vì sự tạo liên kết 3 tâm giữa Pt

với C9 và C10 (mục 1.3.4) làm cho C9 trở thành bất đối và 2 proton H8 trở thành không tương đương theo kiểu *dia* (mục 6.2.3). H8a và H8b (xem công thức ở hình 6.34) tương tác với nhau với $^2J = 15$, H8a tương tác với H9 với $^3J = 6 - 7$ Hz, H8b tương tác với H9 với $^3J = 7 - 8$ Hz, vì thế mỗi proton đều cho 1 vân đôi-đôi (kí hiệu *dd*).



Hình 6.37. Tín hiệu cộng hưởng của H8, H9, H10 dẫn từ hình 6.35.

H9 của metyleugenol không phối trí (xem công thức ở hình 6.34) do tương tác spin-spin với 2 H8, với H10 *trans* và H10 *cis* nên tín hiệu của nó theo lí thuyết là một vân bội gồm 12 hợp phần (12 đỉnh phổ). H9 của metyleugenol phối trí (xem công thức ở hình 6.34) do tương tác spin-spin với H8a, H8b, với H10 *trans* và H10 *cis* nên tín hiệu của nó theo lí thuyết là một vân bội gồm 16 hợp phần. Tuy nhiên do sự xen phủ giữa chúng và do hiệu ứng "mái nhà" làm cho các vân phổ của ngoài biên có cường độ nhỏ không quan sát thấy, nên vân phổ của H9 còn lại ít hợp phần hơn. Chẳng hạn vân phổ của H9 ở phức Meug6 được trình bày ở hình 6.37.

Việc phân biệt H10 *cis* và H10 *trans* dựa vào giá trị hằng số tách J. Chẳng hạn trên phổ ở hình 6.37, vân đôi ở 4,43 ppm có J=7,5 Hz là ứng với cấu hình *cis*, còn vân đôi ở 4,54 ppm có J =14 Hz là ứng với cấu hình *trans*.

Do tương tác của ^{195}Pt (mục 6.3.1), ở các vân cộng hưởng của H9, H10 đều có các tín hiệu vệ tinh (dấu * ở hình 6.37). Khoảng cách giữa các tín hiệu vệ tinh chính là giá trị $^2J_{PtH}$ đã ghi trong bảng 6.17. Kết quả qui kết các tín hiệu của những proton H8 - H10 được liệt kê ở bảng 6.17.

c. Tín hiệu proton của amin ở các phức chất nghiên cứu

Amin là phối tử thường gặp trong cầu phối trí của các kim loại chuyển tiếp. Các tín hiệu cộng hưởng proton của chúng rất có ích trong việc nghiên cứu cấu trúc phức chất.

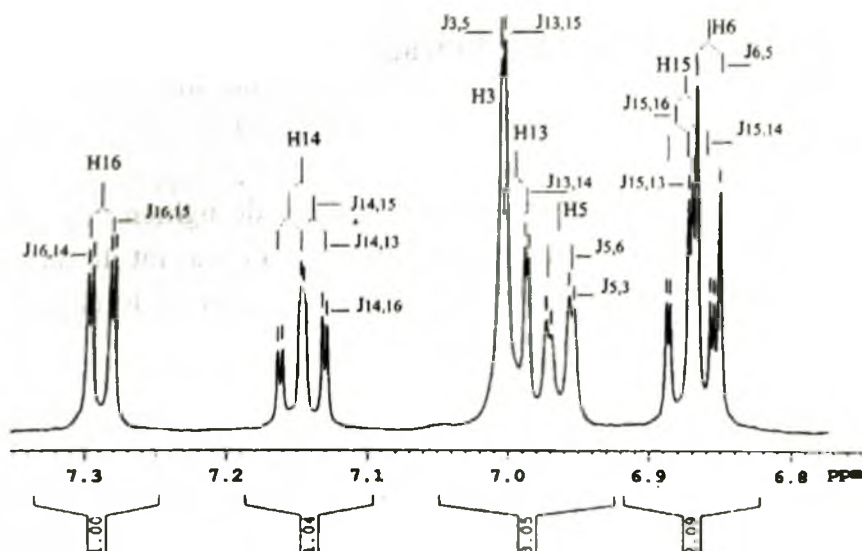
Khi phân tích các tín hiệu của các amin phối trí, một mặt cần chú ý rằng vì các amin cho cặp electron để tạo liên kết N→M nên nhóm amino phối trí trở thành nhóm hút electron làm cho độ cdhh (thường tăng), trật tự và hình dạng vân phổ của các proton đều khác so với amin không phối trí. Mặt khác cần lưu ý là tín hiệu của các proton của amin có thể xen lấp với tín hiệu của các phối tử khác có mặt trong cầu phối trí chẳng hạn như ở hình 6.38.

Bảng 6.17. Tín hiệu cộng hưởng của H8a, H8b, H9, H10 *cis* và H10 *trans*, δ (ppm), J (Hz)

Hợp chất, (Dung môi)	H8a	H8b	H9	H10 *cis*	H10 *trans*
Meug, (a)	3,22 d, ^{3}J 6,5	3,22 d, ^{3}J 6,5	5,86 m	4,96 m Jcis 7,0	4,98 m Jtrans 12,5
Meug1, (b)	2.90 dd ^{2}J 15, ^{3}J 6.5	3.49 dd ^{2}J 15, ^{3}J 7.3	5.21 m	4.30 d ^{3}J 7.5, J_{PtH} 70	4.46 d ^{3}J 7.5, J_{PtH} 70
Meug2, (a)	3.21 dd ^{2}J 15, ^{3}J 8	3.55 dd ^{2}J 15, ^{3}J 6.3	5.60 m	4.62 dd, ^{2}J 1, ^{3}J 8, J_{PtH} 65	4.69 dd, ^{2}J 1, ^{3}J 14, J_{PtH} 65
Meug3, (a)	3.21 dd ^{2}J 15, ^{3}J 7.5	3.52 dd ^{2}J 15, ^{3}J 6,5	5.59 m	4.56 dd, ^{2}J 1, ^{3}J 7.5, J_{PtH} 70	4.69 dd, ^{2}J 1, ^{3}J 14, J_{PtH} 70
Meug4, (c)	3.19 dd ^{2}J 15, ^{3}J 7.5	3.43 dd ^{2}J 15, ^{3}J 7	5.45 m	4.40 dd, ^{2}J 1.5 ^{3}J 8, J_{PtH} 68	4.53 dd, ^{2}J 1.5 ^{3}J 14, J_{PtH} 64
Meug5, (b)	3.09 dd ^{2}J 15, ^{3}J 6	3.42 dd ^{2}J 15, ^{3}J 7.5	5.53 m	4.44 d ^{3}J 8, J_{PtH} 68	4.54 d ^{3}J 14, J_{PtH} 68
Meug6, (d)	3.01 dd ^{2}J 15, ^{3}J 6.5	3.39 dd ^{2}J 15, ^{3}J 8	5.40 m	4.43 d ^{3}J 7.5, J_{PtH} 68	4.55 d ^{3}J 14, J_{PtH} 68
Meug7, (c)	3.01 dd ^{2}J 15, ^{3}J 6	3.38 dd ^{2}J 15, ^{3}J 8	5.39 m	4.42 d ^{3}J 7.5, J_{PtH} 65	4.53 d ^{3}J 14, J_{PtH} 65
Meug8, (d)	3.03 dd ^{2}J 15, ^{3}J 6	3.40 dd ^{2}J 15, ^{3}J 7.5	5.44 m	4.44 d ^{3}J 7, J_{PtH} 65	4.57 d ^{3}J 15, J_{PtH} 65
Meug9, (c)	3.08 dd ^{2}J 15, ^{3}J 6.5	3.45 dd ^{2}J 15, ^{3}J 7.5	5.42 m	4.41 dd , ^{2}J 1.5, ^{3}J 7.5, J_{PtH} 65	4.54 dd, ^{2}J 1.5, ^{3}J 14, J_{PtH} 65
Meug10, (c)	3.06 dd ^{2}J 15, ^{3}J 6.5	3.41 dd ^{2}J 15, ^{3}J 7.5	5.38 m	4.37 dd , ^{2}J 1.5, ^{3}J 7.5, J_{PtH} 65	4.49 dd, ^{2}J 1.5, ^{3}J 14, J_{PtH} 65

Dung môi: (a) $CDCl_3$, (b) CD_3OD, (c) $CD_3CO\ CD_3$, (d) CD_3CN.

Việc quy kết tín hiệu proton của các amin phối trí dựa vào sự tách vân phổ do ttss và giá trị hằng số tách J. Thí dụ việc phân tích tín hiệu các proton H12, H14, H15 và H16 của *m*-toluidin phối trí được chỉ ra ở hình 6.36, các proton H13, H14, H15 và H16 của *o*-anizidin phối trí được chỉ ra ở hình 6.38. Kết quả phân tích được liệt kê ở bảng 6.18.



Hình 6.38. Phân tích các vân cộng hưởng của các proton thơm ở phức chất *trans*-[$PtCl_2$(Meug)(*o*-aniziđin)].

Bảng 6.18. Tín hiệu cộng hưởng proton các amin phối trí, δ(ppm), J(Hz)

Phức chất	Amin	H-12	H-13	H-14	H-15	H-16	H khác
Meug2 (b)	NH_3	-	-	-	-	-	3,55 s: NH_3
Meug3 (b)	$\overset{12}{C}H_3NH_2$	2.66 t, ^3J 6.5	-	-	-	-	3.85 s: NH_2
Meug4 (c)	$\overset{13}{C}H_3\overset{12}{C}H_2NH_2$	3.17 m, 2.88 m	1.400 t, 1.395 t	-	-	-	5.28 s: NH
Meug5 (c)	NH_2, CH_3 (17)	-	7.13 dd ^3J 6.5, ^4J 2	7.08 td ^3J 7, ^4J 2	7.07 td ^3J 7, ^4J 2	7.24 dd ^3J 7, ^4J 2	2.28 s: H-17
Meug6 (d)	NH_2, H_3C (17)	7.08 s	-	7.03 d ^3J 7.5	7.19 t ^3J 7.5	7.06 d ^3J 8	6.40 s: NH_2 2.31 s: H-17
Meug7 (c)	CH_3 (17), NH_2	7.15 d ^3J 8.5	7.11 d ^3J 8.5	-	7.11 d ^3J 8.5	7.15 d ^3J 8.5	6.39 s: NH_2 2.30 s: H-17
Meug8 (c)	NH_2, OCH_3 (17)	-	6.99 dd ^3J 8, ^4J 1.5	7.15 td ^3J 8, ^4J 1.5	6.87 td ^3J 8, ^4J 1.5	7.29 dd ^3J 8, ^4J 1.5	6.16 s: NH_2 3.83 s: H-17
Meug9 (c)	NH_2, CH_3O (17)	7.07 t ^4J 2	-	6.88 dd ^3J 8.5, ^4J 2	7.26 t ^3J 8.5	7.02 d ^3J 8.5	7.35 s: NH_2 3.80 s: H-17
Meug10 (c)	CH_3O (17), NH_2	7.34 d ^3J 9	6.87 d ^3J 8	-	6.87 d ^3J 8	7.34 d ^3J 9	7.25 s: NH_2 3.81 s: H-17

* Dung môi, a: CD_3OD, b: $CDCl_3$, c: CD_3COCD_3, d: CD_3CN

6.5.4. Phổ ^{1}H NMR của phức hiđrua và phức với phối tử π-giải toả [10, 93, 114]

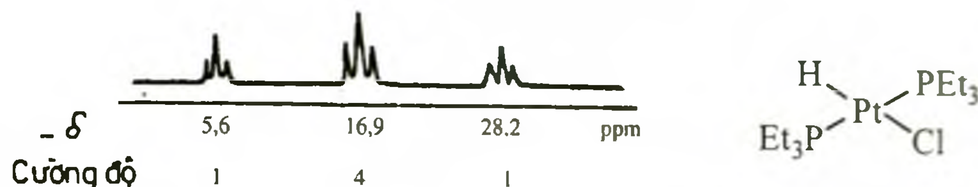
a. Proton hiđrua

Phổ proton là phương pháp rất hiệu nghiệm để nghiên cứu phức hiđrua kim loại, bởi vì nguyên tử hiđro liên kết trực tiếp với kim loại rất dễ phát hiện do nó có độ chuyển dịch hoá học âm (mục 6.2.2). Bảng 6.19 dẫn ra độ chuyển dịch hóa học của proton hiđrua ở một số phức hiđrua kim loại.

Bảng 6.19. Độ chuyển dịch hóa học của proton hiđrua ở một số phức chất

Phức chất	δ (^{1}H NMR)	Phức chất	δ (^{1}H NMR)
$[(CO)_5MnH]$	- 7,5	$[Cp_2MoH_2]$	- 8,8
$[(CO)_5ReH]$	- 5,7	$[Cp_2MoH_3]^+$	- 6,1
$[(CO)_4FeH_2]$	- 11,1	$[Cp_2FeH]^+$	- 2,1
$[(CO)_4RuH_2]$	- 7,6	$[Cp_2RuH]^+$	- 7,2
$[(CO)_4OsH_2]$	- 8,7	$[Cp(CO)_3WH]$	- 7,3
$[(CO)_4CoH]$	- 10,7	$[Cp(CO)_3MoH]$	- 5,5
trans-$[(Et_3P)_2ClPtH]$	- 16,9	$[Cp(CO)_3CrH]$	- 5,5
$[(CO)_{10}Cr_2(\mu\text{-}H)]^-$	- 19,5	$[(CO)_{11}Fe_3(\mu\text{-}H)]^-$	- 15,0

Độ chuyển dịch hoá học của các proton hiđrua đều mang dấu âm là điều hiển nhiên vì ở các hiđrua kim loại nguyên tử H mang điện tích âm, còn ở chất chuẩn (TMS) nó mang điện tích dương. Các số liệu ở bảng 6.19 chỉ cho biết vị trí mà không cho biết độ bội của vân phổ. Với các phức chất mà nguyên tử trung tâm hoặc nguyên tử cho của phối tử khác có tương tác spin-spin với proton hiđrua thì tín hiệu của proton hiđrua đó sẽ là những vân bội. Hình 6.39 trình bày tín hiệu proton hiđrua của phức *trans*-$[HPtCl(PEt_3)_2]$.

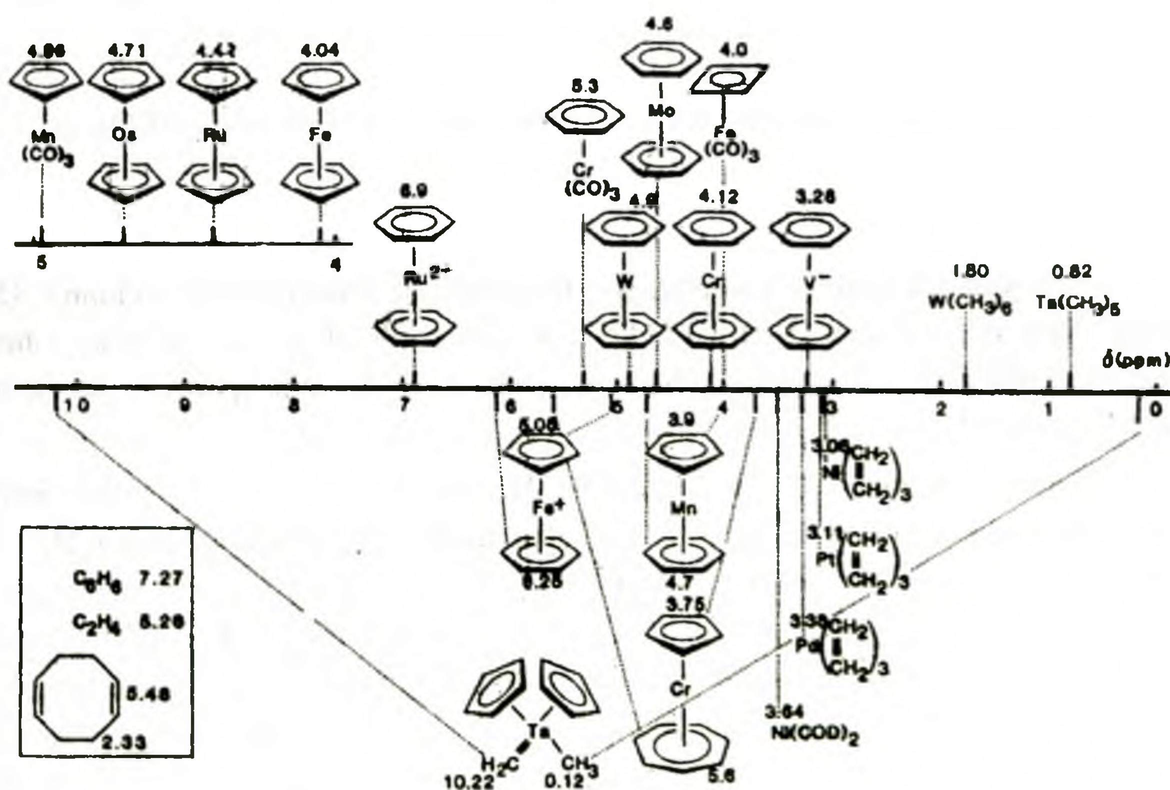


Hình 6.39. Tín hiệu cộng hưởng của proton hiđrua ở phức *trans*-$[HPtCl(PEt_3)_2]$.

Tín hiệu trung tâm ở -16,9 ppm là của proton hiđrua đính với các đồng vị có spin bằng không của platin (66,4%). Tín hiệu cộng hưởng của proton hiđrua đính với đồng vị có spin bằng 1/2 (^{195}Pt, chiếm 33,6%, bảng 6.1) thì bị tách thành 2 tín hiệu vệ tinh ở -5,6 và -28,2 ppm. Cả tín hiệu trung tâm và 2 tín hiệu vệ tinh đều có dạng *vân ba* với hằng số tách J như nhau. Nguyên nhân là do 2 nguyên tử P tương đương với spin bằng 1/2 đã tách mỗi tín hiệu đó thành 3 hợp phần. Các nguyên tử H của các nhóm etyl do ở xa proton hiđrua nên không gây tách tín hiệu của nó. Nếu phức có cấu hình *cis* thì tín hiệu trung tâm và 2 tín hiệu vệ tinh đều có dạng *vân bốn* với 2 hằng số tách J khác nhau.

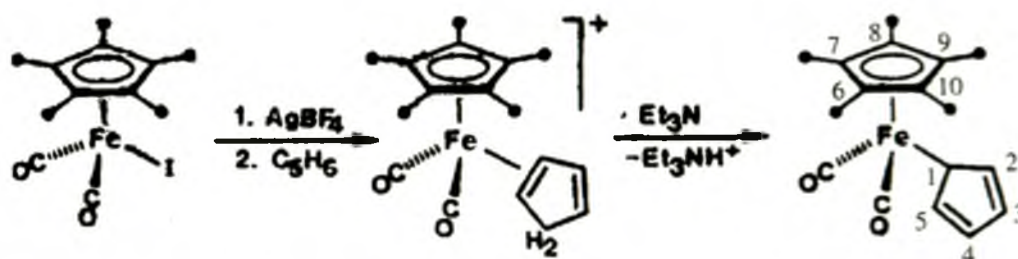
b. Proton của phối tử π-giải toả ở phức kim loại chuyển tiếp

Độ chuyển dịch hoá học của proton ở phối tử π-giải toả và một vài phối tử olephin trong một số phức chất được trình bày trên hình 6.40.



Hình 6.40. Độ chuyển dịch hóa học của proton của một vài phối tử π-giải toả và phối tử olephin.

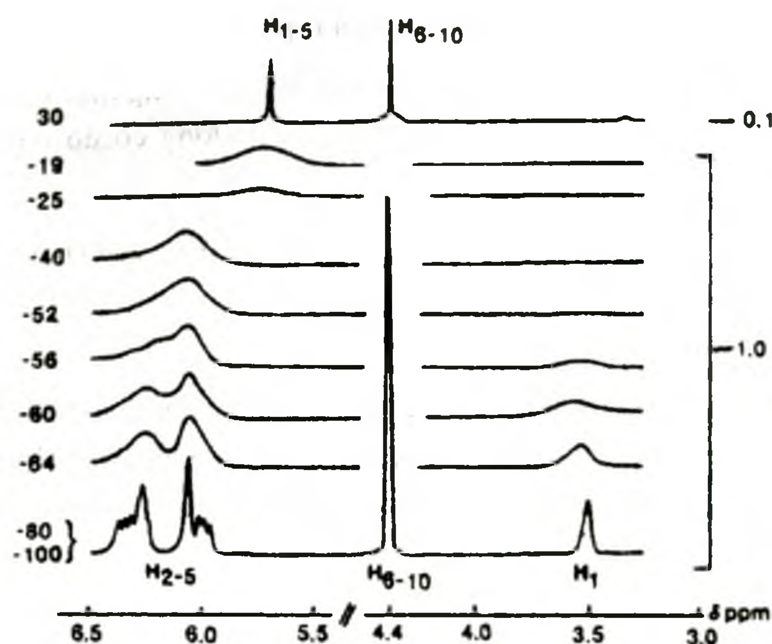
Khi phối tử π-giải toả phối trí đối xứng, chẳng hạn như ở phức chất bánh kẹp, các proton của chúng đều tương đương nên chỉ cho 1 tín hiệu cộng hưởng. Khi các phối tử đó phối trí không đối xứng thì sẽ xuất hiện nhiều vân cộng hưởng. Rất thú vị là người ta đã tổng hợp được phức chất mà phối tử xiclopentađienyl (Cp) thứ nhất phối trí theo kiểu η^5, phối tử xiclopentađienyl thứ hai phối trí theo kiểu η^1 (hình 6.41).



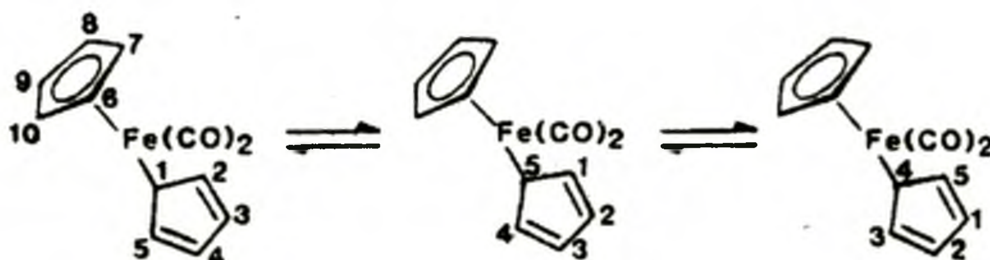
Hình 6.41. Sơ đồ phản ứng điều chế phức chất $[Fe(\eta^5\text{-}Cp)(\eta^1\text{-}Cp)(CO)_2]$.

Sự biến đổi phổ proton của phức này theo nhiệt độ được trình bày ở hình 6.42. Ở mọi nhiệt độ, 5 proton H_6-H_{10} chỉ cho một vân đơn ở 4,4 ppm giống như ở phức $Fe(Cp)_2$ (hình 6.42). Như vậy H_6-H_{10} thuộc phối tử Cp thứ nhất phối trí theo kiểu bánh kẹp loại η^5.

Ở nhiệt độ thường (30 °C), 5 proton H_1-H_5 cho một vân đơn ở 5,7 ppm, nhưng khi hạ thấp nhiệt độ thì vân đơn đó biến đổi dần, từ -80 đến -100 °C thì proton H_1 cho một vân tù ở phía trường mạnh, còn 4 proton H_2-H_5 cho 2 vân bội ở phía trường yếu. Thực nghiệm trên chỉ có thể giải thích được nếu công nhận rằng ở nhiệt độ thường sự phối trí của Fe với nhóm Cp thứ hai không cố định ở 1 nguyên tử C nào, mà thay đổi lần lượt từ C này đến C khác như biểu diễn bởi các cân bằng ở hình 6.43. Sự thay đổi đó diễn ra khá nhanh theo thang thời gian cộng hưởng, vì thế 5 proton H_1-H_5 trở thành tương đương.



Hình 6.42. Phổ proton của phức chất [Fe(η^5-Cp) (η^5-Cp)($CO)_2$].



Hình 6.43. Sự thay đổi phối trí ở η^1-Cp của phức chất [Fe(η^5-Cp) (η^1-Cp)($CO)_2$].

6.6. PHÂN TÍCH PHỔ ^{13}C NMR CỦA CÁC PHỨC CHẤT

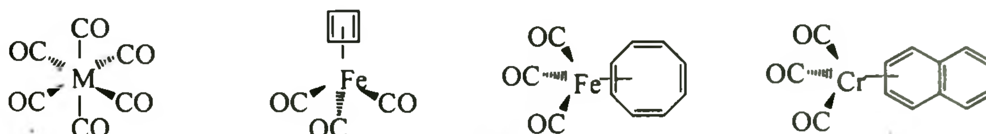
Trong thành phần của rất nhiều loại phức chất có mặt cacbon. Ngày nay nhờ những tiến bộ vượt bậc của công nghệ và tin học, việc ghi phổ ^{13}C đã trở nên dễ dàng và nhanh chóng. Hơn nữa rất nhiều phổ cộng hưởng từ hạt nhân 2 chiều (2D NMR) có liên quan đến cộng hưởng từ của ^{13}C. Vì vậy phổ ^{13}C NMR và phổ 2D NMR trở nên vô cùng quan trọng trong việc nghiên cứu phức chất. Trong cầu phối trí, dù C liên kết trực tiếp hoặc gián tiếp với nguyên tử trung tâm, các tín hiệu cộng hưởng của chúng cũng cho nhiều thông tin có ích cho việc xác định cấu trúc. Dưới đây sẽ phân tích phổ ^{13}C NMR của một số loại phức chất nhằm minh hoạ cho việc khai thác thông tin về cấu trúc của chúng.

6.6.1. Tín hiệu ^{13}C NMR của cacbon ở phối tử cacbonyl [94]

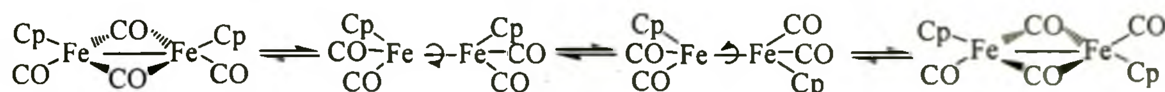
Độ cdhh của cacbon cacbonyl phối trí biến đổi trong một khoảng khá rộng 150 - 280 ppm. Cacbon cacbonyl phối trí đầu mút thường có độ cdhh lớn hơn so với cacbon monoxit:

Hợp chất:	CO	$Cr(CO)_6$	$Mo(CO)_6$	$W(CO)_6$	$Fe(CO)_3(C_4H_4)$	$Fe(CO)_3(C_8H_8)$	$Cr(CO)_3(C_{10}H_8)$
δ(C),ppm :	182,2	212	202	192	208,6;	212;	231,9;

Trên phổ ^{13}C của mỗi phức ở trên, các phối tử cacbonyl đều cho 1 tín hiệu, điều đó cho thấy chúng phối trí tương đương nhau. 4 C ở phối tử C_4H_4 cũng tương đương, 8C ở phối tử C_8H_8 cũng tương đương. Các dữ kiện đó cho phép suy ra cấu trúc của chúng như dưới đây:

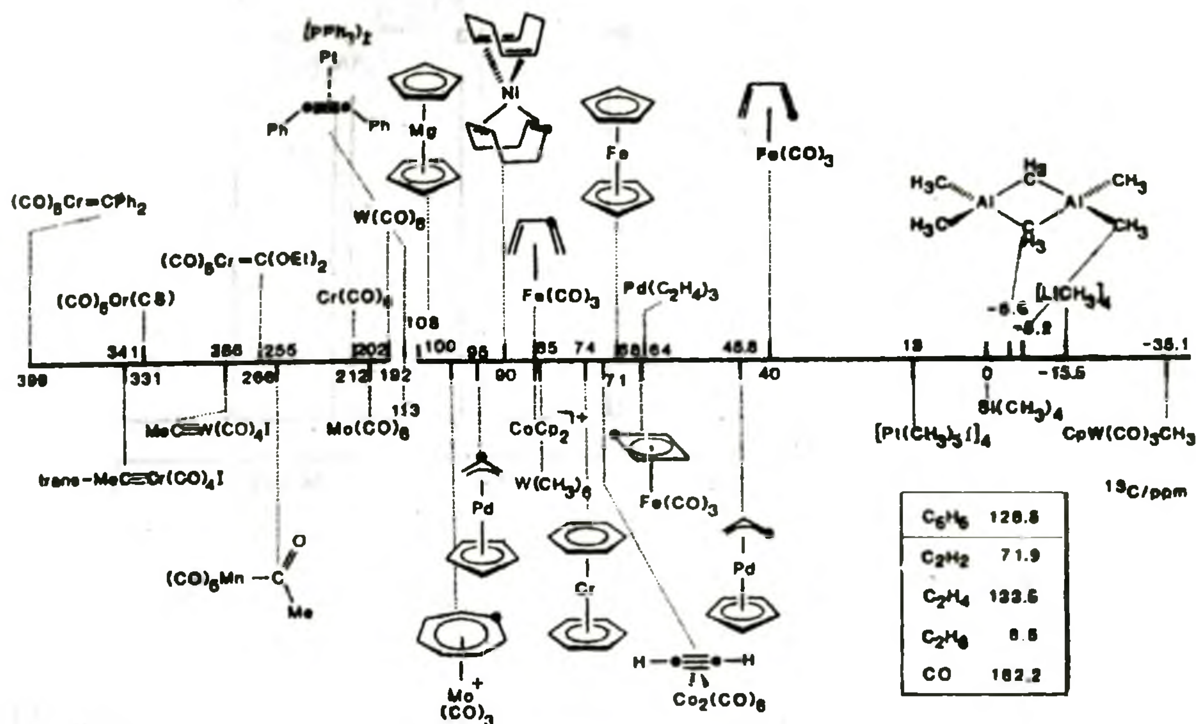


Cần chú ý rằng việc nhiều phối tử cacbonyl trong một phức chất cho 1 tín hiệu duy nhất không phải lúc nào cũng nói lên sự tương đương của chúng trong cầu phối trí. Một khó khăn trong nghiên cứu phổ của phức cacbonyl là ở chỗ các phối tử cacbonyl thường dễ dàng chuyển đổi cho nhau với tốc độ nhanh đến mức làm mất tính không tương đương của chúng trong cầu phối trí. Thí dụ, ở phức $[Fe_2(CO)_4(Cp)_2]$ đã không phân biệt được nhóm cacbonyl đầu mút và nhóm cacbonyl cầu nối, vì các cầu nối luôn luôn bị đứt ra và tạo lại như trong sơ đồ đồng phân hoá của nó dưới đây:



6.6.2. Tín hiệu ^{13}C NMR của cacbon ở phối tử với hệ electron π giải toả [10, 11]

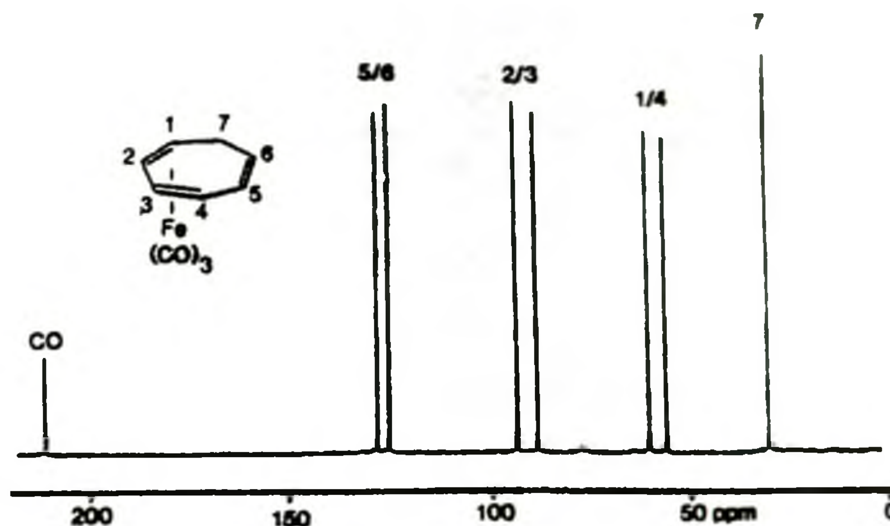
Ở những hệ liên kết có chứa nhiều electron π liên hợp (như buta-1,3-đien, benzen,...) hoặc electron π và p liên hợp (như anion Cp, anion anlyl $C_3H_4^-$) các electron π và p không định vị tập trung ở liên kết đôi hay một nguyên tử C riêng biệt nào mà di chuyển trong toàn bộ hệ liên hợp. Người ta gọi đó là hệ electron π giải toả. Bản chất liên kết của các hệ electron π giải toả với kim loại đã được đề cập ở mục 1.3. Độ chuyển dịch hóa học của cacbon ở một số phối tử với hệ electron π giải toả được chỉ ra ở hình 6.44, ở đó khi có những nguyên tử C không tương đương thì độ cdhh được chỉ ra đối với nguyên tử C có đánh dấu.



Hình 6.44. Độ chuyển dịch hóa học của cacbon ở một số phức chất cơ kim.

Hình 6.44 cho thấy $\delta(^{13}C)$ của phối tử π-giải toả phụ thuộc nhiều vào bản chất nguyên tử trung tâm và cả phối tử khác có mặt trong cầu phối trí. Giá trị $\delta(^{13}C)$ của benzen phối trí ở phức $Cr(C_6H_6)_2$ nhỏ hơn ở benzen không phối trí là do nó được lợi về mật độ electron trong sự xen phủ với obitan d giàu electron của Cr ở mức oxi hoá thấp. Giá trị $\delta(^{13}C)$ của Cp ở hợp chất cơ kim Li^+Cp^- là 102,8 ppm, ở phức chất $[Mg(Cp)_2]$ là 108 ppm, ở phức chất $[Fe(Cp)_2]$ giảm xuống còn 66 ppm. Điều đó cho thấy có sự chuyển mật độ eletron d từ Fe tới Cp. Nhận xét này giúp ích khi phân tích phổ ^{13}C NMR, chẳng hạn như phổ của $[Fe(CO)_3$(xiclohepta-1,3,5-trien)] ở hình 6.45.

Trên phổ ^{13}C NMR của $[Fe(CO)_3$(xiclohepta-1,3,5-trien)] ở hình 6.45 ta thấy 6 nguyên tử Csp^2 cho 6 tín hiệu riêng biệt: C5 và C6 có độ cdhh gần với C anken không phối trí, C1, C2, C3, C4 có độ cdhh nhỏ hơn so với C anken không phối trí. Điều đó chứng tỏ rằng xiclohepta-1,3,5-trien phối trí theo kiểu η^4 như trình bày trong hình, vì nếu phối trí theo kiểu η^6 thì 6 C đó chỉ cho 3 vân cộng hưởng và độ cdhh của chúng đều phải nhỏ hơn so với C anken không phối trí (do sự chuyển mật độ eletron d từ Fe tới phối tử).



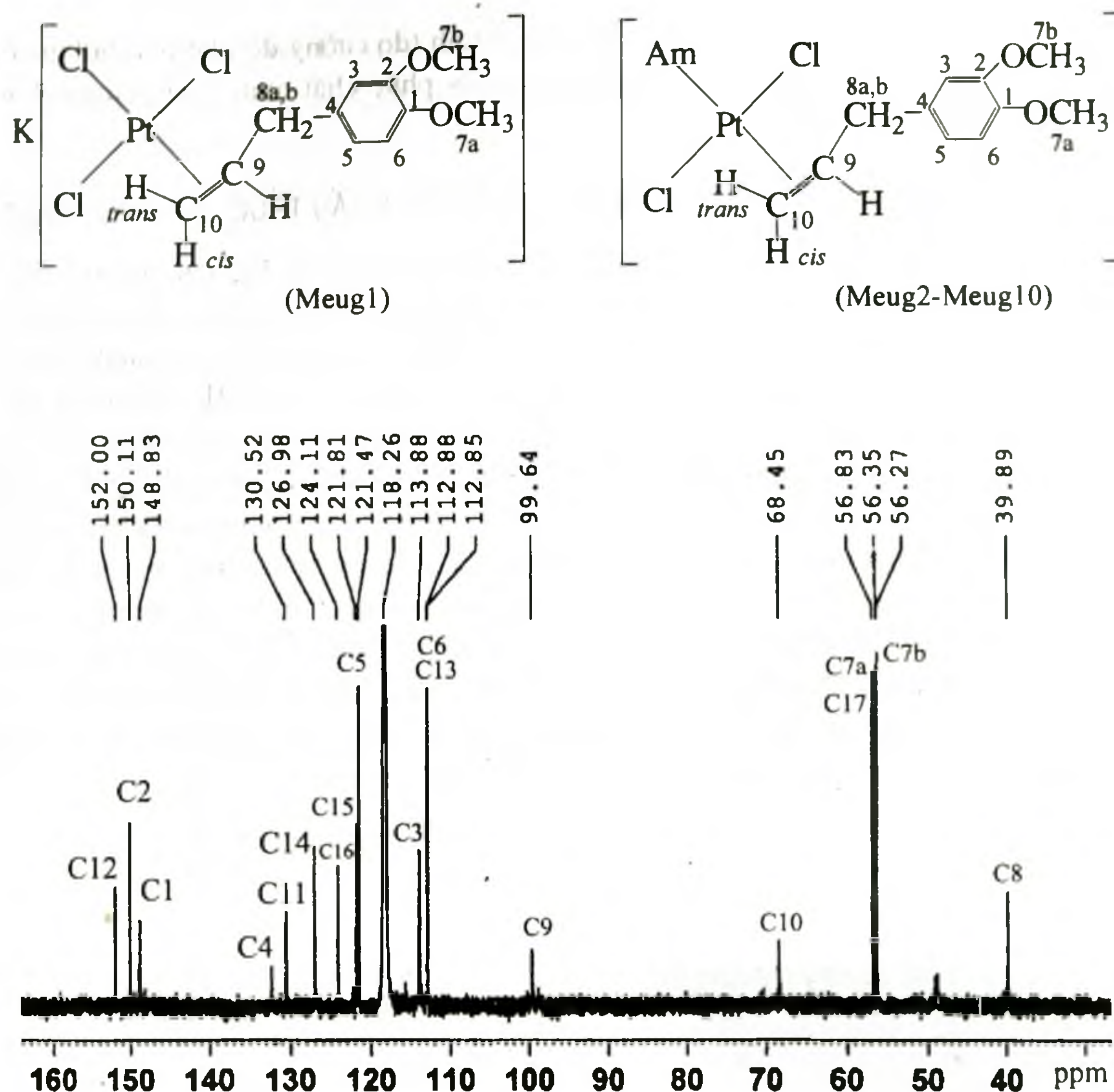
Hình 6.45. Phổ ^{13}C NMR của $[Fe(CO)_3$(xiclohepta-1,3,5-trien)].

6.6.3. Tín hiệu ^{13}C NMR của cacbon ở phối tử ankyl và η^2-olephin [10, 113]

Nếu suy đoán theo độ âm điện thì độ chuyển dịch hóa học của nguyên tử C nhóm ankyl liên kết trực tiếp với nguyên tử kim loại sẽ mang dấu âm bởi vì độ cdhh của C liên kết với Si ở chất chuẩn TMS là bằng 0. Tuy nhiên các electron hoá trị ở nguyên tử trung tâm hoặc ở phối tử bên cạnh thường gây ra các từ trường bất đẳng hướng làm cho độ cdhh của C gần nó thay đổi không theo quy luật về độ âm điện. Các số liệu sau đây minh hoạ cho điều đó.

Hợp chất:	CH_4	CH_3CH_3	$CH_3CH_2CH_3$	CH_3Li	$(CH_3)_2Al(\mu\text{-}CH_3)_2Al(CH_3)_2$		$[Pt(CH_3)_3I]$
δ(C), ppm :	-2,3	6,5	16,0; 16,3	-15,5	-8,2 ;	-5,6	13

Ở mục 1.3 đã thấy, sự phối trí của olephin với kim loại theo kiểu η^2 là giống như kiểu liên kết 3 tâm, vì thế mà C olephin phối trí mang một phần đặc tính của Csp^3. Hệ quả là độ cdhh của nó giảm mạnh. Hai nguyên tử C ở etilen trong muối Xayze chỉ cho 1 tín hiệu duy nhất ở (hình 6.10) chứng tỏ nó phối trí với Pt một cách cân đối như mô tả ở hình 1.36. Để minh hoạ cho việc phân tích phổ của olephin phối trí, dưới đây trình bày cách thức phân tích phổ ^{13}C NMR của dãy phức chất chứa metyleugenol (một arylolephin tách từ tinh dầu thực vật). Số chỉ vị trí cacbon được chỉ ra ở công thức cấu tạo dưới đây. Hình 6.46 dẫn ra phổ của phức chất *trans*-$[PtCl_2$(Meug)(*o*-aniziđin)] (kí hiệu Meug8) làm thí dụ.



Hình 6.46. Phổ của phức chất *trans*-[$PtCl_2$(Meug)(*o*-aniziđin)].

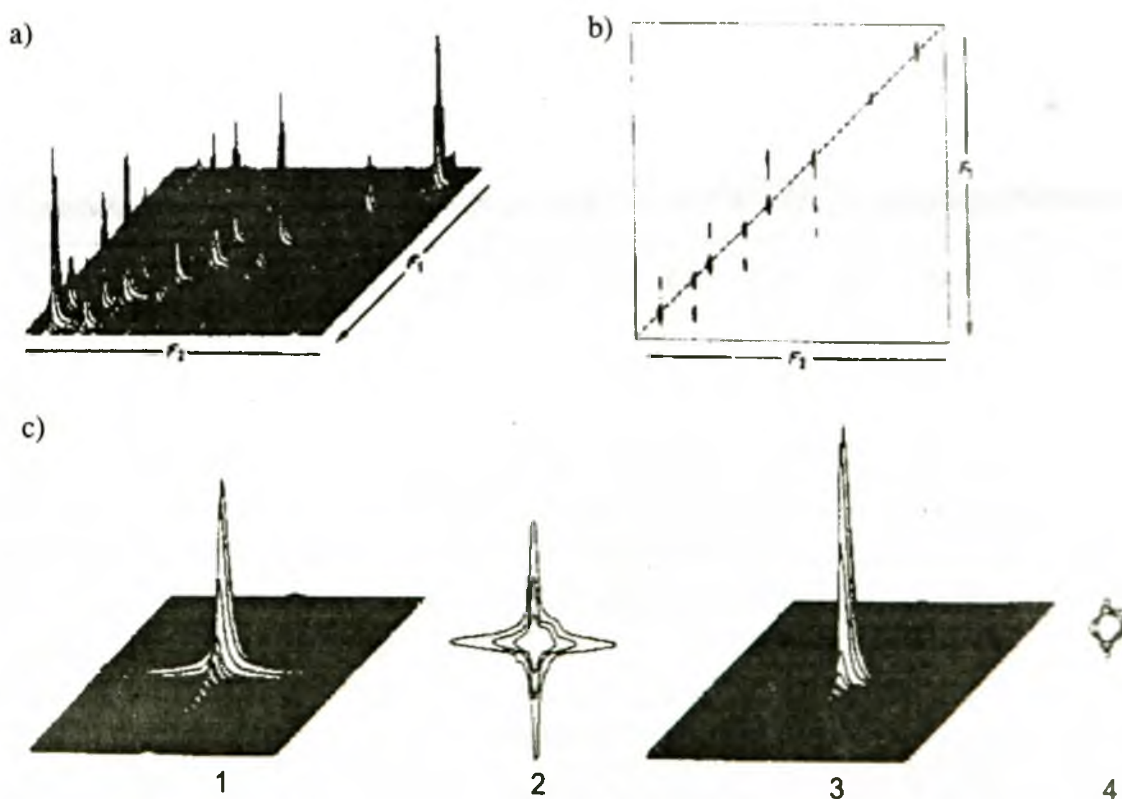
Hai C liên kết trực tiếp với Pt là C9 và C10, độ cdhh của chúng giảm mạnh so với ở metyleugenol không phối trí, vì thế có thể dễ dàng nhận ra chúng. Chẳng hạn, trên hình 6.46, C9 cộng hưởng ở 99,64 ppm, C10 cộng hưởng ở 68,45 ppm. Ở phức Meug1, độ cdhh của C9 là 92,11ppm, của C10 là 65,20 ppm, còn ở các phức Meug2 - Meug10 thì độ cdhh của C9 là 98-101ppm, của C10 là 68-70 ppm (bảng 6.20). Sở dĩ có sự cách biệt rõ ràng giữa Meug1 với các phức chất khác là do Meug1 là phức anion, còn Meug2 - Meug10 là các phức trung hoà.

Như đã thấy ở mục 6.3.1, hình 6.10, nguyên tử C liên kết trực tiếp với Pt thể hiện bởi 1 tín hiệu trung tâm và 2 tín hiệu vệ tinh. Vì hàm lượng tự nhiên của ^{195}Pt (spin 1/2) là 34%, của ^{13}C là 1,1% và với thời gian đo phổ là tối thiểu nên trên phổ ở

hình 6.46 đã không nhận ra được các tín hiệu vệ tinh (do cường độ nhỏ nên bị lẫn với nhiễu). Việc phân tích tiếp phổ ^{13}C NMR của dãy phức chất chứa metyleugenol sẽ trình bày ở mục 6.7 và 6.8.

6.7. PHỔ CỘNG HƯỞNG TỪ HẠT NHÂN HAI CHIỀU VÀ CẤU TRÚC CỦA PHỨC CHẤT

Phổ ^{1}H NMR và ^{13}C NMR mà chúng ta đã xem xét chỉ có 1 chiều tần số (còn 1 chiều là cường độ) nên được gọi là phổ 1 chiều. Phổ cộng hưởng từ hạt nhân 2 chiều có 2 chiều tần số (chiều thứ ba là cường độ) nên được gọi là phổ cộng hưởng từ hạt nhân 2 chiều (two Dimention Nuclear Magnetic Rezonance, 2D NMR). Như vậy phổ 2 chiều thực chất là phổ 3 chiều (hình 6.47a). Để đơn giản cho việc biểu diễn và phân tích phổ người ta thường dùng phổ 2D NMR ở dạng đường viền đồng mức (gần như trong bản đồ địa hình) thu được khi cắt phổ 3 chiều bằng những mặt phẳng song song với mặt phẳng chứa 2 chiều tần số. Chẳng hạn, khi cắt phổ ở hình 6.47a thì thu được mặt cắt ở dạng các đường viền đồng mức như ở hình 6.47b, cắt tín hiệu 1 thu được đường viền 2, cắt tín hiệu 3 thu được đường viền 4 (hình 6.47 c). Chi tiết về phổ 2D NMR có thể tham khảo ở các tài liệu [93, 108], trong khuôn khổ của mục này chỉ đưa ra một số thí dụ vận dụng một số loại phổ 2D NMR trong nghiên cứu phức chất mà chúng tôi đã thực hiện và công bố trong thời gian vừa qua.

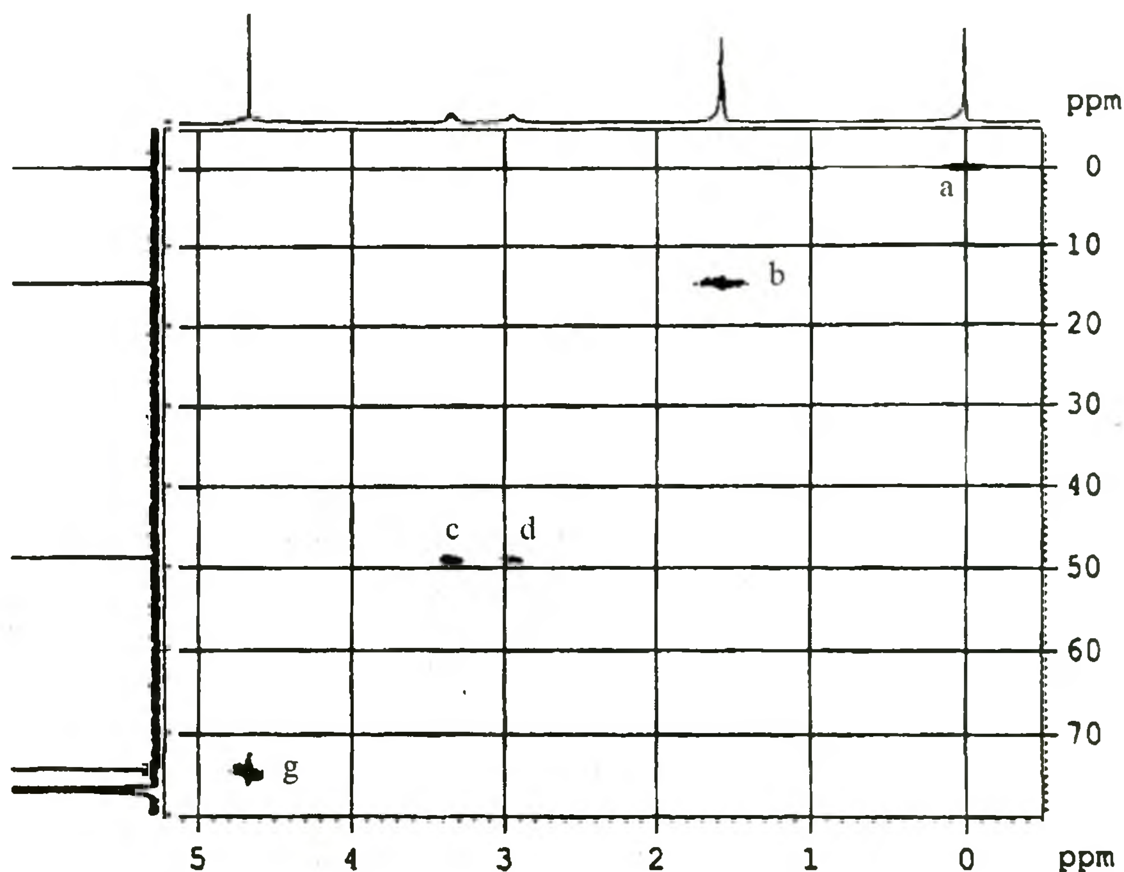


Hình 6.47. Cách biểu diễn tín hiệu cộng hưởng ở phổ 2D NMR.

6.7.1. Phổ HMQC

Phổ HMQC (Heteronuclear Multiple Quantum Coherance) thuộc loại phổ tương quan proton-cacbon (HC COSY) mà ở đó người ta ghi lại tương tác giữa H và C liên kết trực tiếp với nhau (qua 1 liên kết) và loại bỏ tương tác giữa H và C qua nhiều liên kết.

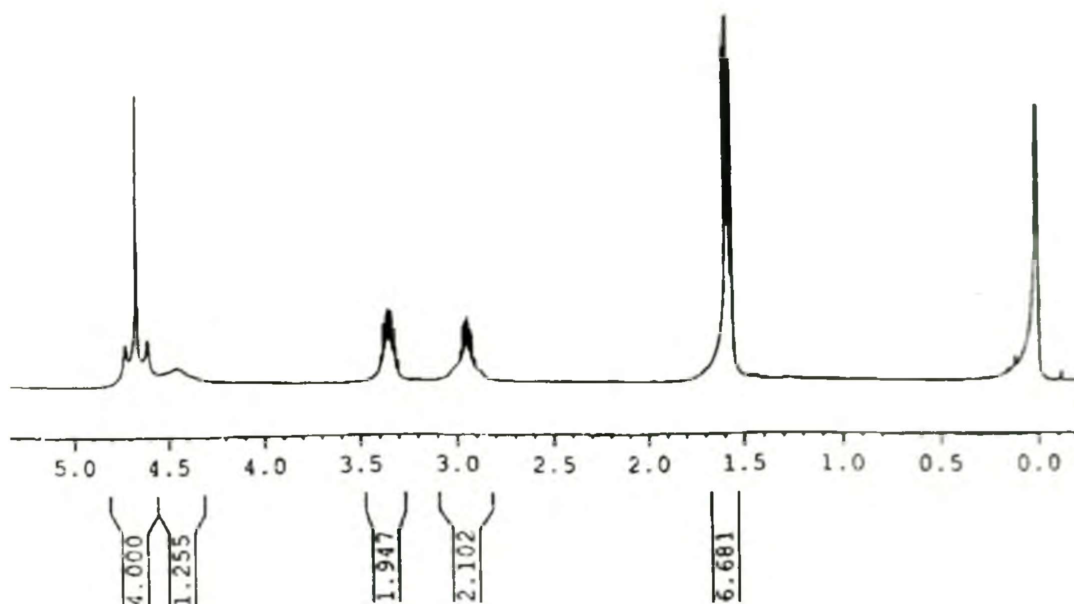
Hình 6.48 dẫn ra phổ HMQC của phức *trans*-[$PtCl_2(C_2H_4)(Et_2NH)$] [111]. Trên 1 chiều tần số có ghi các tín hiệu ^1H NMR, trên chiều tần số thứ hai (vuông góc với chiều thứ nhất) ghi các tín hiệu ^{13}C NMR, ở giữa phổ có các tín hiệu nằm ở chỗ giao cắt giữa tín hiệu proton và tín hiệu cacbon, chúng được gọi là *pic giao* hoặc *vân giao* (cross peak). Từ pic giao hạ đường vuông góc lần lượt tới 2 trục tần số sẽ chỉ ra tín hiệu của H và C liên kết trực tiếp với nhau.



Hình 6.48. Phổ HMQC của phức *trans*-[$PtCl_2(C_2H_4)(Et_2NH)$].

Trên hình 6.48, pic giao *a* cho biết tín hiệu proton ở 0,0 ppm trên trục nằm ngang và tín hiệu cacbon ở 0,0 ppm trên trục thẳng đứng là thuộc nhóm metyl của chất chuẩn TMS. Tương tự, pic giao *b* cho biết tín hiệu proton ở 1,57 ppm trên trục nằm ngang và tín hiệu cacbon ở 14,7 ppm trên trục thẳng đứng là thuộc nhóm metyl

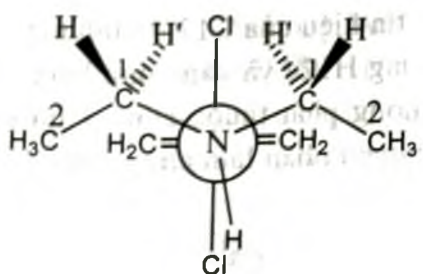
của đietylamin, pic giao *g* cho biết tín hiệu proton ở 4,67 ppm trên trục nằm ngang và tín hiệu cacbon ở 74,5 ppm trên trục thẳng đứng là thuộc etilen. Để phân tích tiếp, ta hãy xem xét kĩ phổ ^1H NMR của phức *trans*-$[PtCl_2(C_2H_4)(Et_2NH)]$ trình bày ở hình 6.49.



Hình 6.49. Phổ ^1H NMR của phức *trans*-$[PtCl_2(C_2H_4)(Et_2NH)]$.

Trên phổ proton ở hình 6.49 ta thấy: 4H của etilen cho 2 tín hiệu vệ tinh cùng tín hiệu trung tâm ở 4,67 ppm với $^2J_{PtH}$ = 60 Hz. Proton nhóm NH thể hiện bởi vân tù ở 4,45ppm. Có điều bất thường là: trong khi 6H của 2 nhóm CH_3 cho 1 vân ba duy nhất ở 1,57 ppm thì 4H của 2 nhóm CH_2 ở đietylamin lại cho 2 vân bội với cường độ như nhau ở 3,35 và 2,94 ppm. Câu hỏi đặt ra là "2 nhóm CH_2 ở đietylamin phối trí là không tương đương hay 2 proton trong mỗi nhóm CH_2 là không tương đương?".

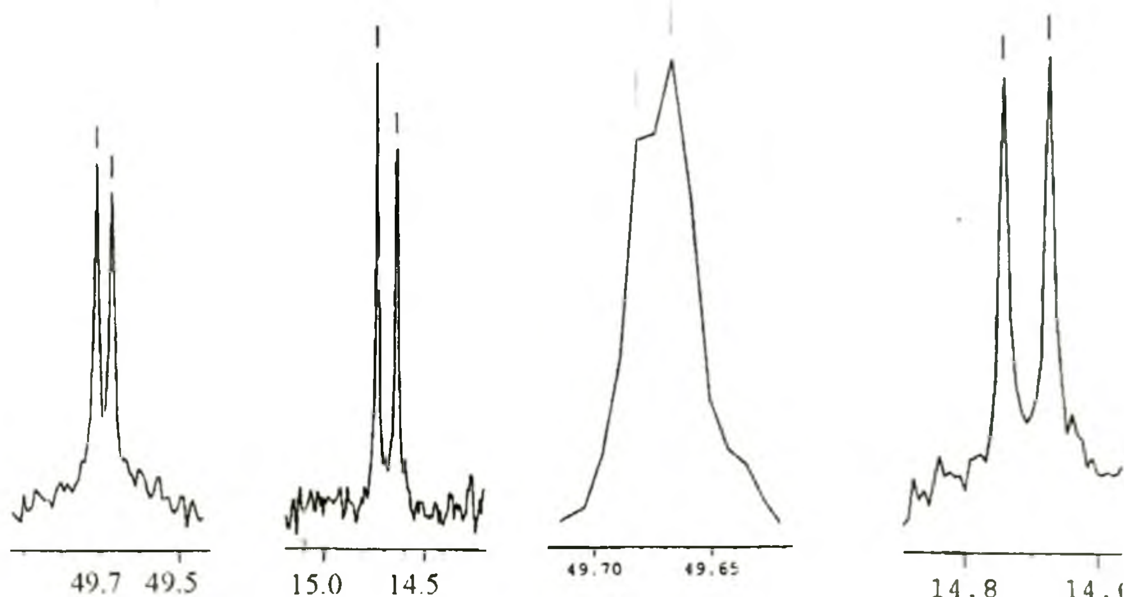
Để trả lời câu hỏi trên, chúng ta hãy trở lại phổ HMQC ở hình 6.48. Phổ ^{13}C ở trục thẳng đứng cho thấy 2 C của 2 nhóm CH_2 chỉ cho 1 tín hiệu duy nhất (ở 48,979 ppm), tức là 2C đó tương đương. Hai pic giao *c* và *d* cho thấy 2 proton không tương đương H1 và H'1 cùng đính vào 1 nguyên tử cacbon C1. Như vậy, 2 nhóm CH_2 là tương đương nhưng 2 proton trong mỗi nhóm đó là không tương đương. Nguyên nhân nào làm cho 2 proton trong mỗi nhóm CH_2 trở thành không tương đương? Chúng tôi cho rằng liên kết hiđro yếu giữa H của nhóm NH với Cl trong cầu phối trí đã làm cản trở sự quay tự do của phối tử Et_2NH quanh liên kết N-Pt làm cho phức chất có cấu trúc như ở hình 6.50, trong đó một nguyên tử H của nhóm CH_2 ở gần Cl, còn nguyên tử H kia thì ở xa Cl nên chúng trở thành không tương đương.



Hình 6.50. Cấu trúc của phức chất *trans*-[$PtCl_2(C_2H_4)(Et_2NH)$].

Công thức chiếu Niumen: nhìn dọc theo liên kết N-Pt, 2 proton H1 hướng về phía sau ở gần Cl, 2 proton H1 hướng về trước ở xa Cl, 2 nhóm CH_3CH_2 của Et_2NH tương đương.

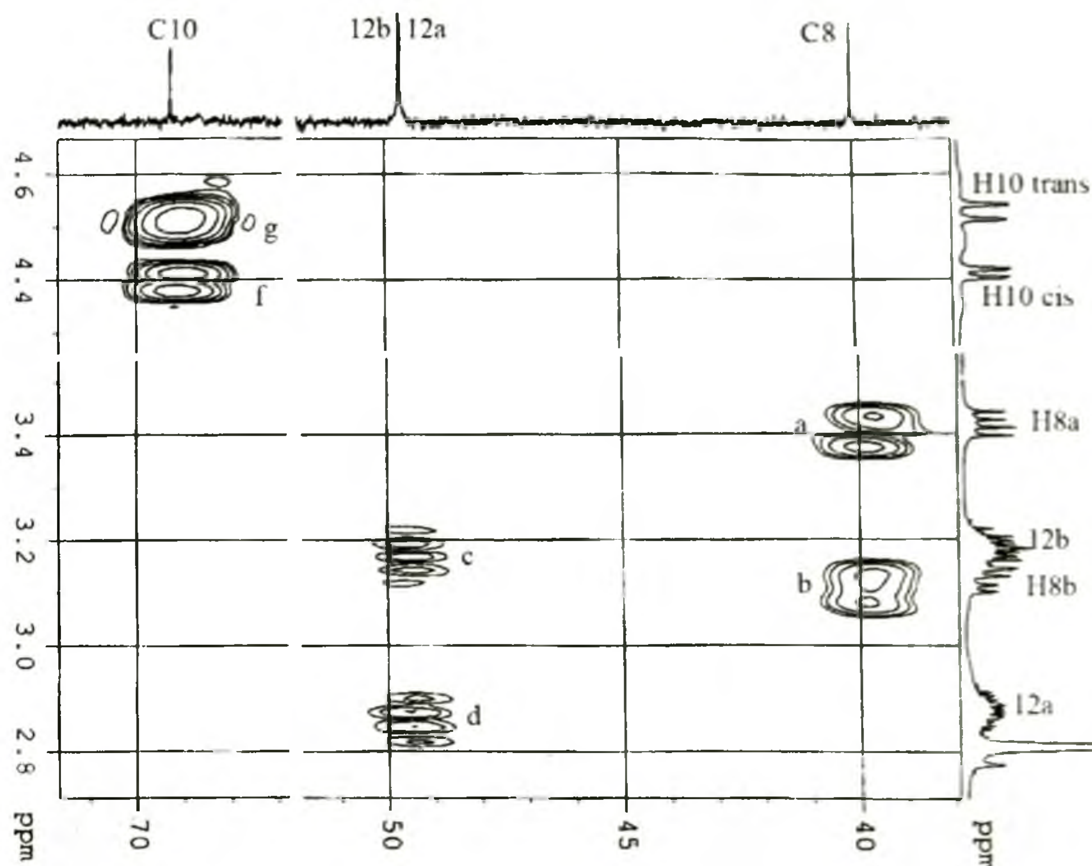
Đối với Et_2NH phối trí ở phức *trans*-[$PtCl_2$(Metyleugenol)(Et_2NH)] và ở phức *trans*-[$PtCl_2$(Safrole)(Et_2NH)] chúng tôi lại thấy 2 nhóm etyl trong mỗi phức đó là không tương đương. Thật vậy, trên phổ ^{13}C NMR của chúng, 2 nhóm CH_2 (kí hiệu là H12) thể hiện bởi 2 tín hiệu riêng biệt, 2 nhóm CH_3 (kí hiệu là H13)cũng thể hiện bởi 2 tín hiệu riêng biệt như ở hình 6.51. Trên phổ ^1H NMR của chúng (có thể xem ở các hình 6.52, 6.58 và 6.61) cũng thấy rõ sự không tương đương giữa 2 nhóm etyl trong mỗi phức chất.



Hình 6.51. Tín hiệu C12 và C13 của Et_2NH phối trí ở *trans*-[$PtCl_2$(Safrole)(Et_2NH)] (bên trái), ở *trans*-[$PtCl_2$(Metyleugenol)(Et_2NH)] (bên phải).

Hình 6.52 trình bày một phần phổ HMQC của *trans*-[$PtCl_2$(Safrole)(Et_2NH)]. Hai pic giao *a* và *b* cho biết H8a và H8b cùng đính với C8. Hai pic giao *f* và *g* cho biết H10-*cis* và H10-*trans* cùng đính với C10. Hai pic giao *d* và *c* cho biết 2 H12a

đính với C12a còn 2H12b thì đính với C12b (xem tín hiệu của C12 ở hình 6.51). Như vậy phổ HMQC đã khẳng định rằng vân cộng hưởng H12a và vân cộng hưởng H12b là thuộc 2 nhóm CH_2 không tương đương chứ không phải thuộc cùng 1 nhóm CH_2 như ở hình 6.48. Đến mục 6.7.3 ta sẽ giải thích nguyên nhân làm cho 2 nhóm etyl trở thành không tương đương.



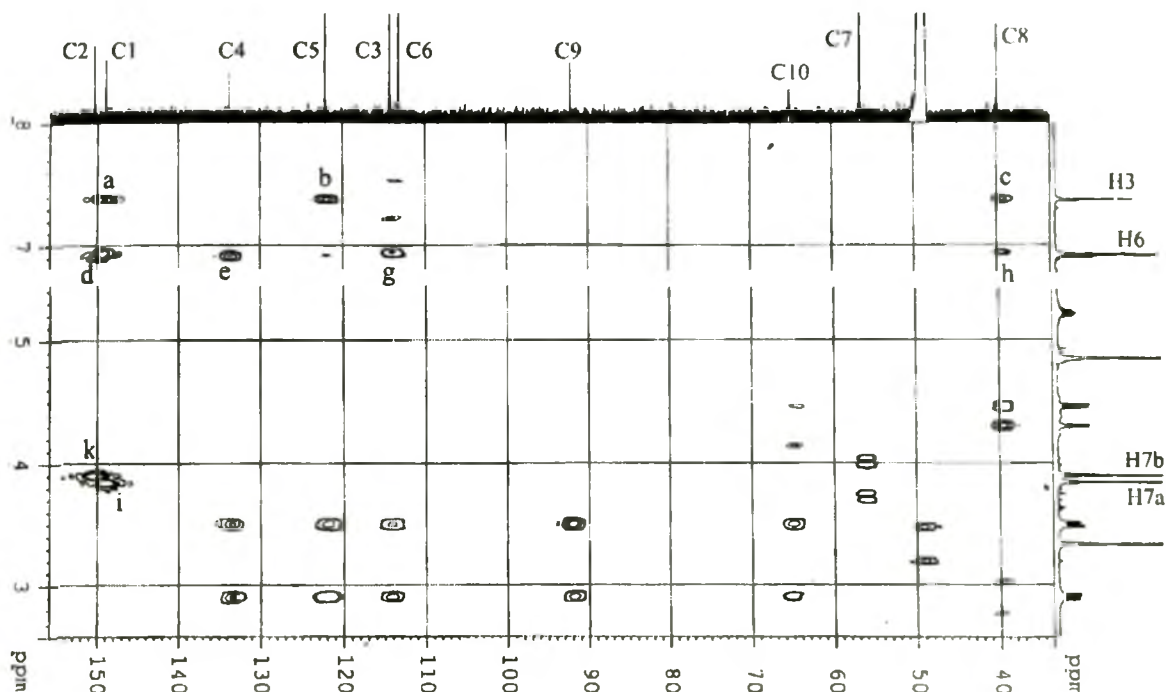
Hình 6.52. Một phần phổ HMQC của *trans*-[$PtCl_2$(Safrole)(Et_2NH)].

Qua các thí dụ trên ta thấy: Từ tín hiệu của proton đã biết, thông qua pic giao trên phổ HMQC sẽ quy kết được chính xác tín hiệu cộng hưởng của C; ngược lại, từ tín hiệu của C đã biết, thông qua pic giao trên phổ HMQC sẽ quy kết được chính xác tín hiệu cộng hưởng của proton. Sự quy kết chuẩn xác như vậy sẽ cho ta những thông tin về cấu trúc của phức chất.

6.7.2. Phổ HMBC

Sử dụng phổ HMQC ta chỉ có thể nhận ra tín hiệu của những nguyên tử C nào liên kết trực tiếp với H. Nói một cách khác, phổ HMQC không cho phép nhận biết tín hiệu của những C không liên kết với H.

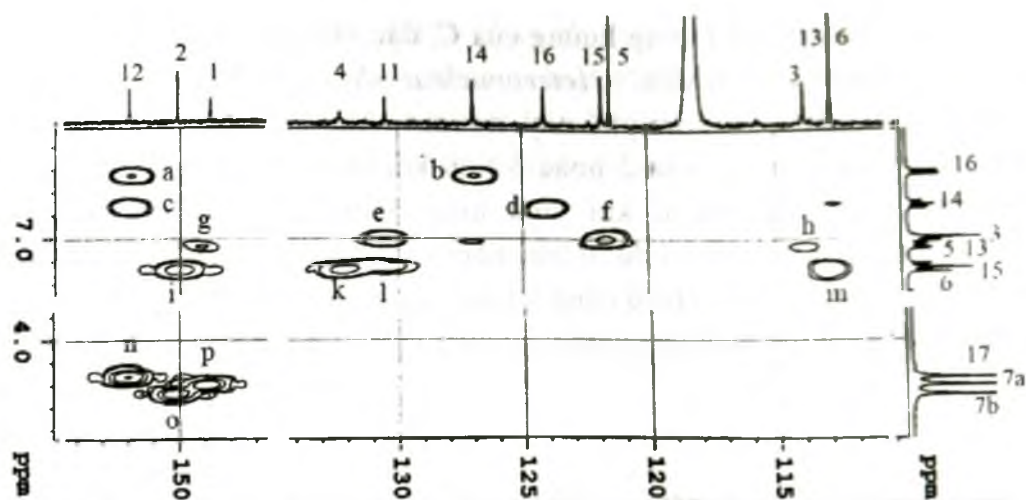
Để quy kết tín hiệu cộng hưởng của C, đặc biệt là những C không đính với H, người ta sử dụng phổ HMBC (*Heteronuclear shift correlation via Multiple Bond Connectivities*). Khi ghi loại phổ này, người ta khử bỏ tương tác dị nhân trực tiếp, do đó chỉ còn tương tác qua 2 hoặc 3 liên kết là thấy được, tương tác qua 4 liên kết thường quá yếu nên ít khi xuất hiện. Hình 6.53 dẫn ra phổ HMBC của K[$PtCl_3$(Meug)] [116] làm ví dụ: ở trục nằm ngang là các tín hiệu cộng hưởng của C, ở trục thẳng đứng là các tín hiệu cộng hưởng của H, ở giữa phổ là các pic giao. Pic giao trên phổ HMBC là thể hiện của tương tác giữa H và C ở cách nhau 2, 3 hoặc 4 liên kết.



Hình 6.53. Phổ HMBC của K[$PtCl_3$(Meug)].

Công thức của K[$PtCl_3$(Meug)] có ở hình 6.34. Các tín hiệu proton của nó được qui kết ở mục 6.5.3, bảng 6.16 và 6.17. Trên hình 6.53, các pic giao *a*, *b*, *c* là biểu hiện tương tác qua 3 liên kết giữa H3 và C1, C5, C8; các pic giao *d*, *e* biểu hiện tương tác qua 3 liên kết giữa H2 và C2, C4; các pic giao *g* và *h* là biểu hiện tương tác qua 4 liên kết giữa H6 và C3, C8. Từ tín hiệu của C1 và C2, thông qua pic giao *i* và *k* ta xác định được tín hiệu của H7a và H7b mà nếu chỉ dựa vào phổ ^{1}H NMR thì không thể phân biệt được chúng.

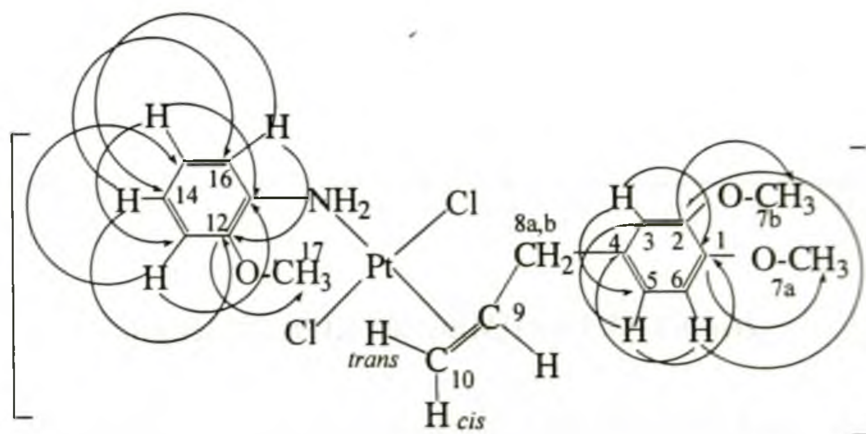
Hình 6.54 trình bày một phần phổ HMBC của *trans*-[$PtCl_2$(Meug)(*o*-aniziđin)] phổ ^{13}C NMR của nó được giới thiệu ở hình 6.46, phổ ^{1}H NMR của nó đã được phân tích ở mục 6.5.3, ở đó dựa vào sự tách vân phổ do tương tác spin-spin đã quy kết



Hình 6.54. Một phần phổ HMBC của *trans*-[$PtCl_2$(Meug)(*o*-$CH_3OC_6H_4NH_2$)].

được chuẩn xác các tín hiệu H3, H5, H6, H13, H15, H16, còn H7a, H7b, và H17 thì chưa quy kết được.

Các tương tác giữa H và C qua 3 liên kết có liên quan đến phổ ở hình 6.54 được minh hoạ ở hình 6.55.



Hình 6.55. Tương tác qua 3 liên kết sử dụng khi quy kết các tín hiệu trên hình 6.54.

Ta hãy sử dụng phổ HMBC ở hình 6.54 và tương tác ở hình 6.55 để quy kết tí hiệu của các nguyên tử C thơm thuộc 2 vòng benzen và tín hiệu của H7a, H7b, H17 Vì H16 tương tác qua 3 liên lết với C12 và C14 (hình 6.55) nên 2 pic giao *a* và *b* củ nó cho biết tín hiệu ở 152,0 và 127,0 ppm thuộc C12 và C14 tương ứng. Tương tự t thấy: 2 pic giao *c* và *d* của H14 chỉ ra tín hiệu của C12 (152,0 ppm) và C16 (124, ppm); 2 pic giao *e* và *f* của H13 chỉ ra tín hiệu của C11 (130,52 ppm) và C15 (121,8 ppm); 2 pic giao *g* và *h* của H5 chỉ ra tín hiệu của C1 (148,83 ppm) và C3 (113,8

ppm); 2 pic giao *g* và *h* của H5 chỉ ra tín hiệu của C1 (148,83 ppm) và C3 (113,88 ppm); 2 pic giao *i* và *k* của H6 chỉ ra tín hiệu của C2 (150,11 ppm) và C4 (132,3 ppm); 2 pic giao *l* và *m* của H15 chỉ ra tín hiệu của C11 (130,52 ppm) và C13 (112,88 ppm).

Như vậy tín hiệu của tất cả 12 C thơm đã được quy kết một cách chuẩn xác. Dựa vào pic giao *n* của C12, *p* của C1 và *o* của C2 ta biết được 3 vân đơn rất khó phân biệt ở gần 3,8 ppm trên phổ proton lần lượt là: H17 (3,83 ppm), H7a (3,80 ppm) và H7b (3,76 ppm) như đã ghi trên hình 6.54.

6.7.3. Phổ NOESY

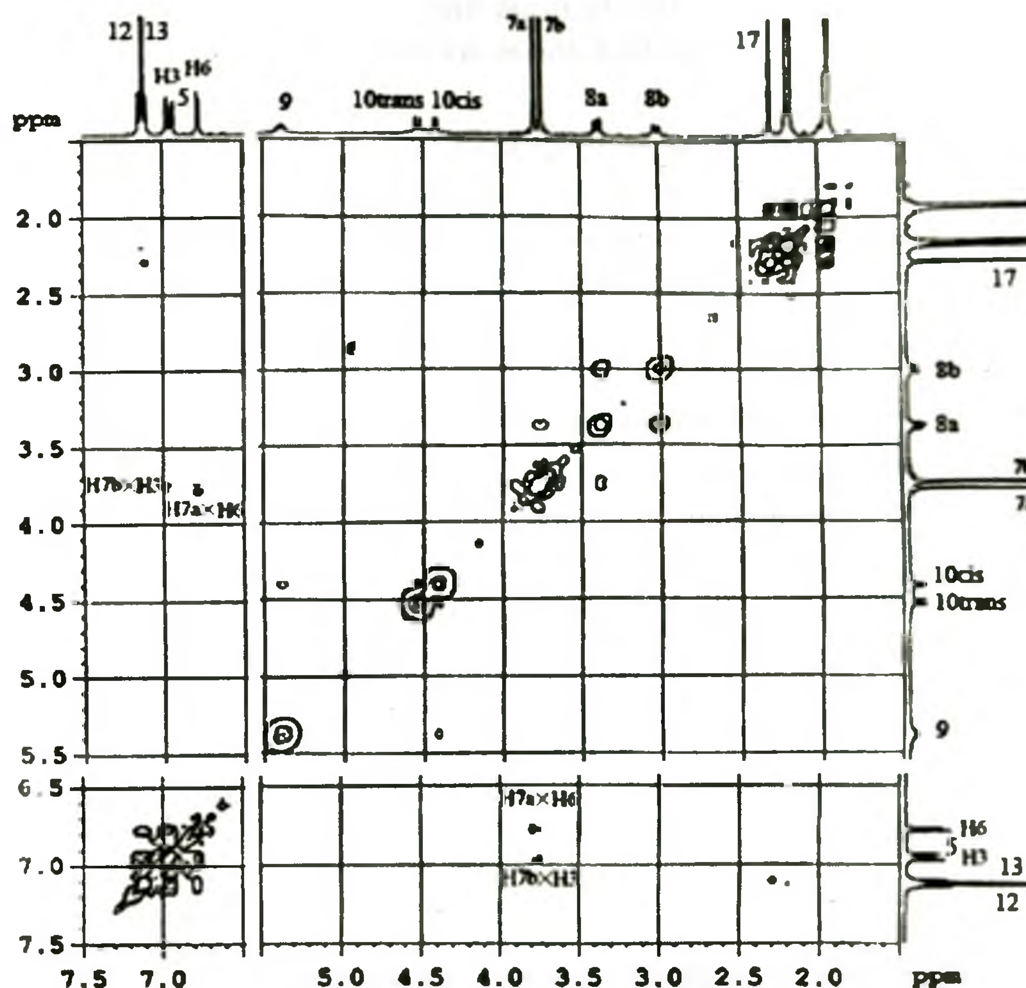
Hiệu ứng hạt nhân Overhauser

Ở mục 6.3.1 ta đã xem xét tương tác giữa các hạt nhân từ tính truyền qua các electron liên kết. Tương tác đó còn được gọi là *tương tác vô hướng*. Các hạt nhân từ tính cũng có thể *tương tác qua không gian*, nhưng tương tác này không dẫn đến việc tách các vân cộng hưởng thành các hợp phần như ở tương tác vô hướng. Tương tác qua không gian chỉ thấy được khi một hạt nhân bị chiếu ở tần số cộng hưởng của nó còn hạt nhân tương tác với nó thì được ghi nhận bởi tín hiệu mạnh lên hoặc yếu đi so với bình thường. Sự làm nổi bật tín hiệu của hạt nhân như vậy được gọi là hiệu ứng hạt nhân Overhauser (Nuclear Overhauser Enhancement hoặc Nuclear Overhauser Effect, viết tắt là NOE).

Ngay từ năm 1960 người ta đã chỉ ra rằng, trong thực nghiệm cộng hưởng kép, việc chiếu lên một proton S có thể dẫn tới làm tăng 50 % cường độ của một proton I khác. Điều kiện quan trọng nhất để thu được kết qủa đó là hạt nhân I được hồi phục mạnh bởi cơ chế lưỡng cực. Một điều quan trọng nữa là hai hạt nhân S và I phải ở gần nhau trong khoảng 2 - 4 Å bởi vì hiệu ứng NOE giảm theo nghịch đảo lũy thừa sáu của khoảng cách giữa hai hạt nhân. Do đó sự có mặt của hiệu ứng NOE sẽ cung cấp các thông tin về *sự gần nhau trong không gian* của hai hạt nhân trong phân tử (không kể đến số liên kết giữa chúng). Điều đó rất có lợi khi nghiên cứu hóa lập thể.

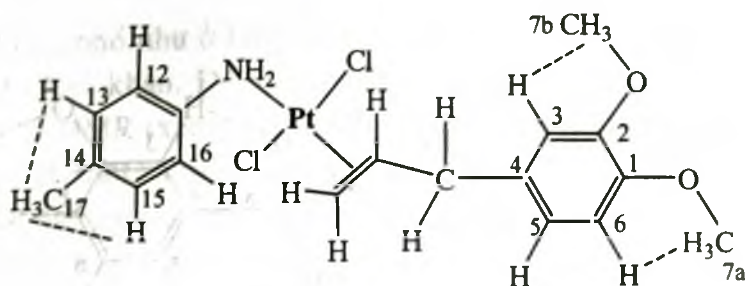
Phổ NOESY *(Nuclear Overhauser Effect difference SpectroscopY)*

Dựa trên hiệu ứng hạt nhân Overhauser, ngày nay người ta thường dùng phổ NOESY *(Nuclear Overhauser Effect difference SpectroscopY)* thuộc loại phổ 2 chiều để phát hiện các proton ở gần nhau trong không gian. Hình 6.56 dẫn ra phổ NOESY của phức chất *trans*-$[PtCl_2(Meug)(p\text{-}CH_3C_6H_4NH_2)]$ (công thức ở hình 6.57) [116] làm ví dụ. Ở phổ NOESY cả 2 trục ngang và dọc đều là phổ proton của chất nghiên cứu. Các pic giao ở giữa phổ cho biết các proton không tương đương ở gần nhau trong không gian.



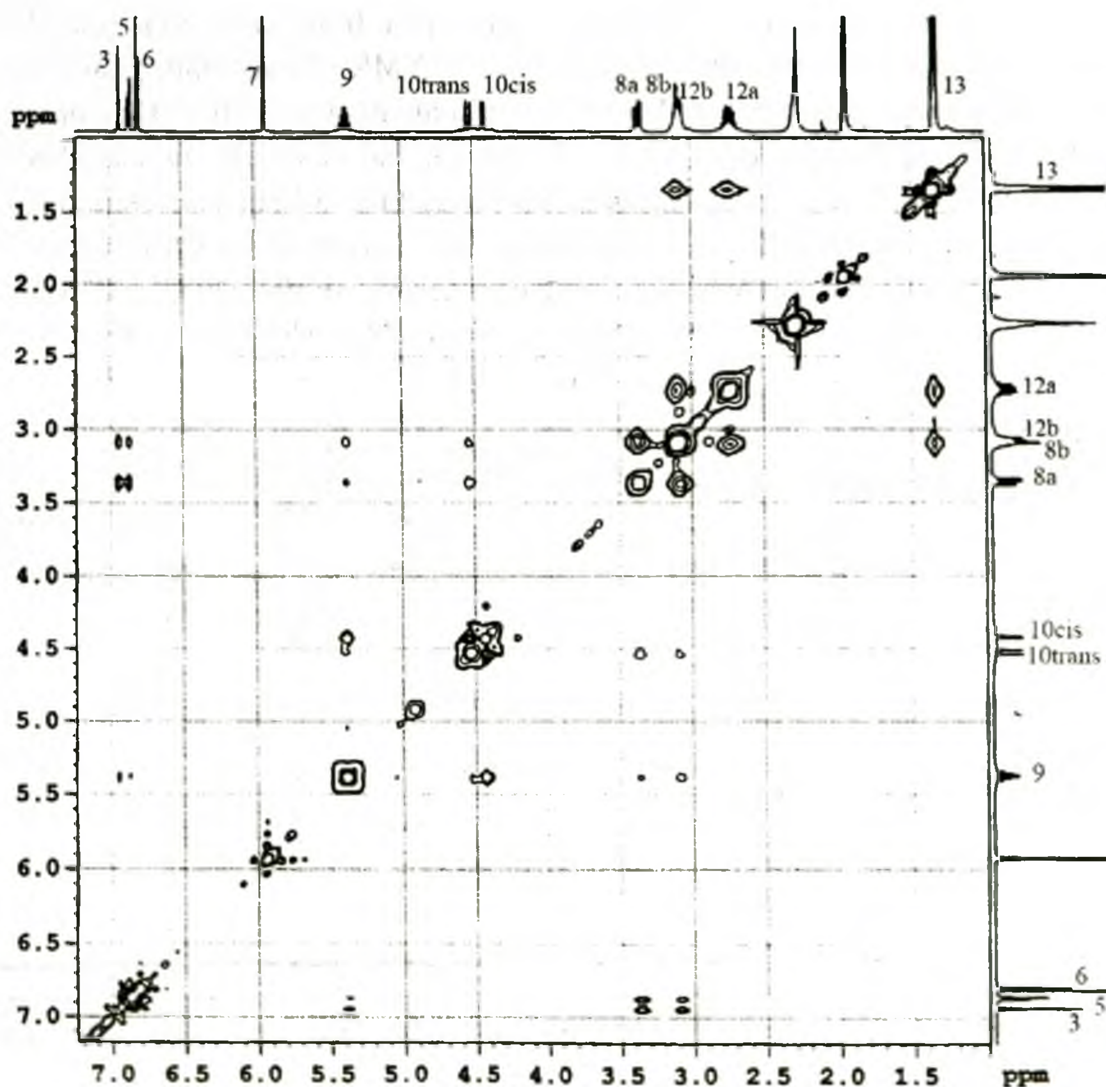
Hình 6.56. Phổ NOESY của phức *trans*-[$PtCl_2$(Meug)(*p*-$CH_3C_6H_4NH_2$)].

Phổ ^1H NMR của *trans*-[$PtCl_2$(Meug)(*p*-$CH_3C_6H_4NH_2$)] đã được phân tích ở mục 6.5.3. Tuy nhiên nếu chỉ dựa vào độ cdhh và sự tách vân phổ do ttss thì sẽ không quy kết được 2 vân đơn của 2 nhóm metoxy, tức không phân biệt được đâu là tín hiệu của H7a, đâu là tín hiệu của H7b. Phổ NOESY ở hình 6.56 giúp trả lời câu hỏi đó: trong không gian, H7a ở gần H6, H7b ở gần H3 (hình 6.57); pic giao của H6 ở thấp hơn pic giao của H3, vì vậy trên phổ ở trục thẳng đứng tín hiệu của H7a cũng ở phía dưới tín hiệu của H7b.

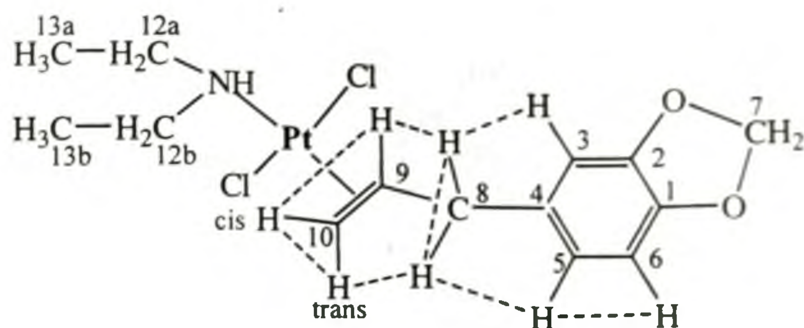


Hình 6.57. Sự gần nhau trong không gian của H7a và H6; H7b và H3; H17 và H13 hoặc H15.

Hình 6.58 dẫn ra phổ NOESY của *trans*-[$PtCl_2$(Saf)(Et_2NH)] (công thức ở hình 6.59), những tương tác giữa các proton gần nhau (chỉ bởi các đường nét đứt nối với nhau ở hình 6.59) đều thể hiện bởi các pic giao trên hình 6.58.



Hình 6.58. Phổ NOESY của phức *trans*-[$PtCl_2$(Saf)(Et_2NH)].

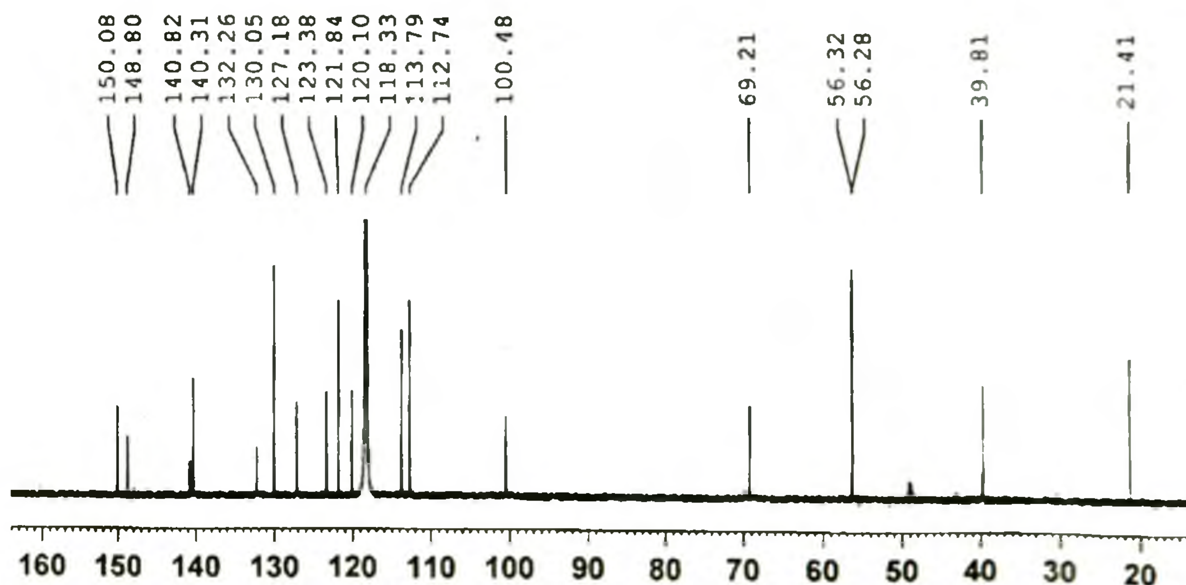


Hình6.59. Những tương tác qua không gian ở safrole phối trí.

6.8. PHỐI HỢP CÁC PHƯƠNG PHÁP PHỔ NGHIÊN CỨU CẤU TRÚC PHỨC CHẤT

6.8.1. Quy kết tín hiệu NMR ở những phối tử phức tạp

Việc quy kết tín hiệu ^{13}C NMR có ý nghĩa quan trọng vì nó giúp dựng lên bộ khung C của phân tử (xem mục 6.4.4). Ở phổ ^{13}C NMR của các phức chất chứa các phối tử hữu cơ phức tạp, việc quy kết tín hiệu của những nguyên tử C khác nhau ít về độ cdhh phải cần đến phổ cộng hưởng từ hạt nhân hai chiều.Thí dụ, các phức chất dãy Meugl-Meug10 do chúng tôi tổng hợp (công thức ở hình 6.34 mục 6.6.3) có chứa 10-17 nguyên tử C không tương đương, các nguyên tử C1-C6 là C của vòng thơm của metyleugenol, tín hiệu của chúng nằm xen kẽ với tín hiệu C11-C16 của các amin thơm, chẳng hạn như phổ của phức chất *trans*-[$PtCl_2$(Meug)(*m*-toluiđin)] ở hình 6.60 và phổ của *trans*-[$PtCl_2$(Meug)(*o*-aniziđin)] ở hình 6.46.



Hình 6.60. Phổ ^{13}C NMR của *trans*-[$PtCl_2$(Meug)(*m*-toluiđin)].

Đối với những phổ như ở hình 6.46, 6.60, việc quy kết tất cả các nguyên tử C thường gặp nhiều khó khăn. Để giải quyết những khó khăn đó, trước hết cần phải phân tích kĩ phổ ^{1}H NMR (xem mục 6.5.3). Có thể sử dụng phổ DEPT để nhận ra các nhóm CH, CH_2, CH_3 và C không đính với hiđro (xem hình 6.22, mục 6.4.4). Từ các tín hiệu proton đã biết một cách chính xác, dùng phổ HMQC ta xác định được những nguyên tử C liên kết trực tiếp với những proton đó (xem mục 6.7.1). Tương tự, dùng phổ HMBC ta xác định được hầu hết C trong phân tử (xem mục 6.7.2). Từ những tín hiệu C đã biết chính xác, dựa vào phổ HMQC hoặc HMBC có thể quy kết được tín hiệu các proton khó phân biệt (xem hình 6.48, 6.54). Ngoài việc phối hợp các phương pháp phổ như đã nêu, còn phải chú ý đến tính tương đồng và tính khác biệt trong mỗi dãy phức chất và mỗi loại phối tử. Chẳng hạn, các tín hiệu NMR của metyleugenol và safrole phối trí với Pt có những nét tương đồng nhưng cũng có những nét khác biệt.

Các yếu tố ngoại phân tử (mục 6.2.2) như dung môi ghi phổ, cũng cần phải chú ý đến. Ở bảng 6.16 mục 6.5.3 ta thấy, đối với 9 phức chất (Meug2 - Meug10) δ(H7a) > δ(H7b), riêng với phức chất Meug1 thì δ(H7a) < δ(H7b) (xem hình 6.53, mục 6.7.2). Phức Meug1 là phức anion, các phức Meug2 - Meug10 đều là phức trung hoà. Sự khác biệt đó được thể hiện ở chỗ độ cdhh của những proton ở gần nguyên tử trung tâm như H8a, H8b, H9, H10-*cis* và H10-*trans* của phức Meug2 đều nhỏ hơn so với các phức ghi trong bảng 6.17 (mục 6.5.3). Các proton H7a, H7b ở xa các nguyên tử cho và xa nguyên tử trung tâm sẽ chịu ảnh hưởng không đáng kể, vì thế không thể làm thay đổi trật tự về độ cdhh của chúng được. Chúng tôi cho rằng chính liên kết hiđro của CD_3OD (dung môi ghi phổ) với nhóm CH_3O đã làm thay đổi trật tự về độ cdhh của chúng.

Kết quả phối hợp một số phương pháp phổ quy kết tín hiệu C ở các phức chất Meug1 - Meug10 được liệt kê ở bảng 6.20.

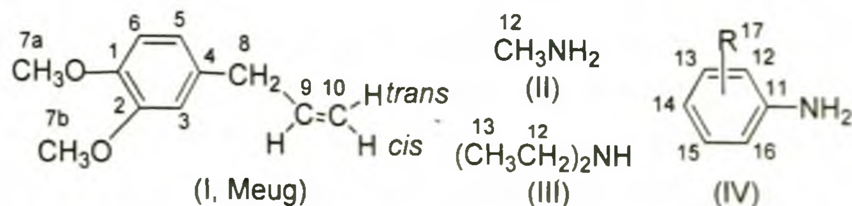
6.8.2. Xác định cấu trúc không gian của phức chất [$PtCl_2$(Arylolephin)(amin)]

Ở các mục trên đã đưa ra nhiều ví dụ dựa vào việc phân tích phổ IR, Raman, UV-Vis ^{1}H NMR, ^{13}C NMR và phổ 2D NMR để xác định cấu trúc của phức chất. Ở mục này sẽ minh hoạ rõ hơn thông qua việc sử dụng phổ 2D NMR xác định vị trí của các nhóm nguyên tử trong cầu phối trí của phức chất [$PtCl_2$(Arylolephin)(amin)] [116].

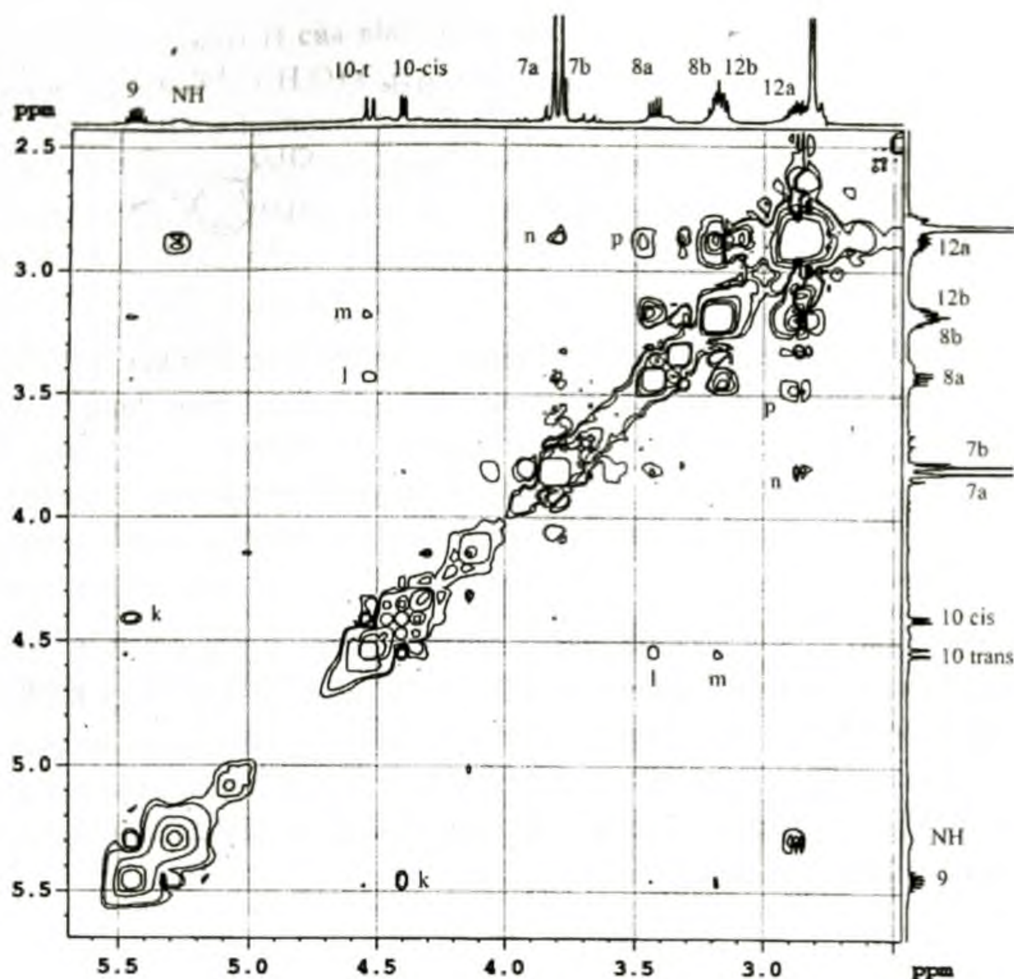
Hãy trở lại với phức *trans*-[$PtCl_2$(Saf)(Et_2NH)] và *trans*-[$PtCl_2$(Meug)(Et_2NH)]. Một số phổ NMR của chúng đã được đưa ra ở các hình 6.51, 6.52, 6.58. Để biết được chi tiết về cấu trúc không gian của 2 phức trên, hãy phân tích phổ NOESY của chúng trên hình 6.58 và hình 6.62.

Bảng 6.20. Tín hiệu ^{13}C NMR của các phức chất Meug1 - Meug10 (công thức xem ở hình 6.34, số chỉ vị trí ghi ở hình 6.61, dung môi xem ở bảng 6.18)

	Meug 1	Meug 2	Meug 3	Meug 4	Meug 5	Meug 6	Meug 7	Meug 8	Meug 9	Meug10
C1	148,97	149,08	147,81	149,21	149,06	148,80	148,89	148,83	148,10	148,79
C2	150,38	150,41	149,03	150,52	150,39	150,08	150,17	150,11	150,40	150,08
C3	114,29	113,87	112,24	114,07	113,11	112,74	112,90	113,88	111,70	112,74
C4	133,74	132,56	131,03	132,24	132,08	132,26	132,39	132,30	130,68	132,30
C5	122,10	121,62	120,84	121,81	121,83	121,84	121,89	121,47	121,83	121,85
C6	113,21	113,08	111,49	113,28	113,85	113,79	113,93	112,85	113,07	113,83
C7a	56,58	56,18	55,97	56,27	56,21	56,32	56,42	56,25	56,08	56,30
C7b	56,54	56,08	55,97	56,12	56,08	56,28	56,34	56,27	55,76	56,27
C8	39,87	40,14	40,10	40,13	39,70	39,80	39,82	39,89	40,01	39,77
C9	92,11	98,01	99,71	99,21	101,44	100,48	100,45	99,64	101,08	100,62
C10	65,20	69,26	69,35	69,19	70,08	69,21	69,20	68,45	70,04	69,19
C11	-	-	-	-	146,39	140,82	138,52	130,52	132,29	133,30
C12	-	-	32,22	49,71 49,67	132,12	127,18	130,67	152,00	116,48	124,30
C13	-	-	-	14,74 14,67	121,87	140,31	122,66	112,88	161,23	115,29
C14	-	-	-	-	127,46	120,10	135,99	126,98	113,63	158,55
C15	-	-	-	-	128,05	123,38	122,66	121,81	113,92	115,29
C16	-	-	-	-	131,59	130,05	130,67	124,11	131,00	124,30
C17	-	-	-	-	19,13	21,41	20,94	56,83	56,21	56,21

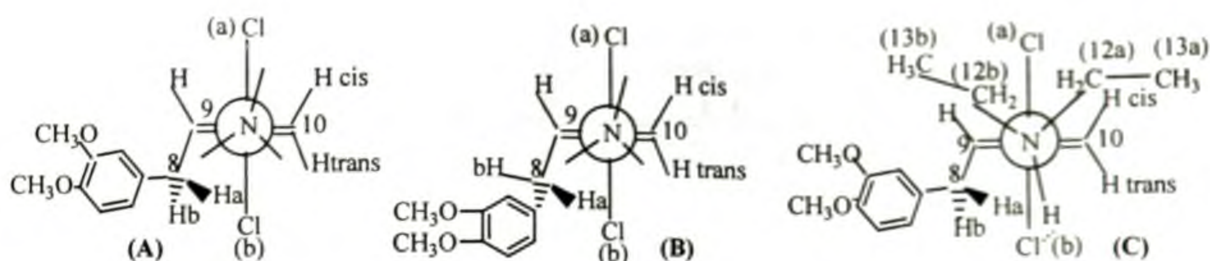


Hình 6.61. Cách ghi số chỉ vị trí ở các phối tử trong dãy phức chất Meug1 - Meug10.



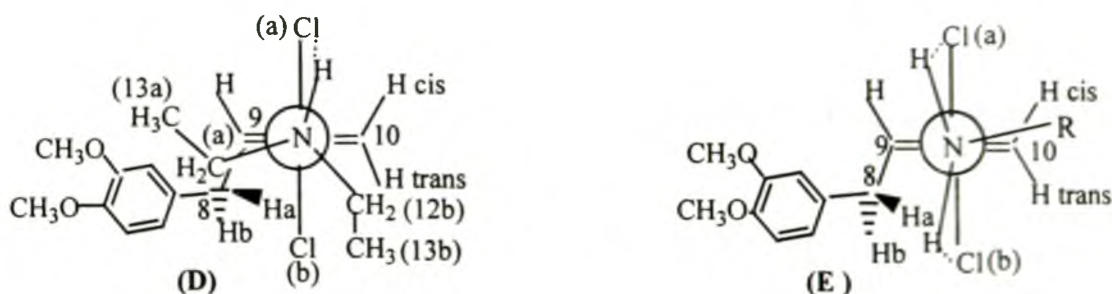
Hình 6.62. Một phần phổ NOESY của *trans*-[$PtCl_2$(Meug)(Et_2NH)].

Như thấy trên hình 6.62, các vân cộng hưởng của H10-*cis*, H10-*trans*, H9, H8a và H8b đều tách biệt và phân giải rõ ràng. Điều đó chứng tỏ sự quay của Et_2NH quanh trục N-Pt, của metyleugenol quanh trục phối trí với Pt và của nhóm $(CH_3O)_2C_6H_3CH_2$ quanh liên kết C8-C9 (xem công thức ở hình 6.63) hầu như không xảy ra theo thang thời gian cộng hưởng từ. Vì vậy các pic giao của các proton liên quan trên phổ cho phép xác định được vị trí tương đối của chúng như sau. Các pic giao *k* của H10-*cis* với H9; *l*, *m* của H10-*trans* với H8a và H8b chứng tỏ H8a và cả H8b đều ở gần H10-*trans* còn nhóm $(CH_3O)_2C_6H_3$ thì ở xa H10-*trans*, như trong công thức A, mà không phải như công thức B trên hình 6.63.



Hình 6.63. Công thức chiếu Niumen, nhìn dọc theo liên kết N-Pt, mặt phẳng phối trí của Pt(II) nằm dọc theo chiều thẳng đứng.
A: cả H8a và H8b đều gần H10-*trans*;
B: H8a và nhóm $(MeO)_2C_6H_3$ ở gần H10-*trans*,
C; cả 2 nhóm etyl đều ở xa nhân benzen.

Hai pic giao *n* và *p* cho thấy H12a (của etylamin) ở gần với H7b và 8a (của metyleugenol). Ở cấu trúc C (hình 6.63) thì H12a (nhóm CH_2a) và cả H12b (nhóm CH_2b) đều không đủ gần H8a, H8b, H7b để có được tương tác qua không gian (tức là có được pic giao). Chỉ có cấu trúc D ở hình 6.64 mới phù hợp với các pic giao trên phổ NOESY. Từ sự phân tích tương tự ta thấy phức *trans*-$[PtCl_2(Saf)(Et_2NH)]$ cũng có cấu trúc tương tự như công thức D.



Hình 6.64. D: cấu trúc của phức chất *trans*-$[PtCl_2(Meug)(Et_2NH)]$,
E: cấu trúc của các phức chất *trans*-$[PtCl_2(Meug)(RNH_2)]$.

Sự phân tích trên đây đã khẳng định rằng 2 nhóm etyl của Et_2NH phối trí ở phức chất *trans*-$[PtCl_2(Meug)(Et_2NH)]$ và phức *trans*-$[PtCl_2(Saf)(Et_2NH)]$ là không tương đương. Vì sao chúng lại trở thành không tương đương? Dựa vào kết quả phân tích phổ NOESY như nêu ở trên, chúng tôi cho rằng: một mặt do metyleugenol và đietylamin là những phối tử cồng kềnh nên sự quay của chúng bị cản trở, mặt khác

liên kết hiđro yếu giữa H của nhóm NH với Cl trong cầu phối trí đã làm cho một nhóm etyl ở gần nhóm $(CH_3O)_2C_6H_3$, còn nhóm etyl thứ hai thì ở xa nó. Theo tài liệu [93], sự chắn bất đẳng hướng của nhân benzen là đáng kể trong một phạm vi khoảng cách gấp 3 lần bán kính của nhân (139 pm). Ở cấu trúc D các nhóm CH_2a, CH_3a nằm trong phạm vi ảnh hưởng của nhân benzen nên độ cdhh của chúng phải khác so với các nhóm CH_2b, CH_3b. Ở các phức chất chứa phối tử là amin bậc 1 (kí hiệu RNH_2), do nhóm NH_2 tạo được liên kết hiđro với cả 2 nguyên tử Cl như ở công thức E (hình 6.64), nhóm R ở xa nhân benzen nên các tín hiệu cộng hưởng của nó không có gì bất thường.

Ở phức chất *trans*-$[PtCl_2(C_2H_4)(Et_2NH)]$ công thức ở hình 6.50 (mục 6.7.1) cũng chính liên kết hiđro yếu NH...Cl đã làm cho 2 H trong mỗi nhóm CH_2 trở thành không tương đương. Cần lưu ý rằng ở phức *cis*-$[PtCl_2(Morpholin)(Et_2NH)]$ hai nhóm etyl cũng không tương đương về vị trí không gian đối với vòng morpholin, nhưng vì sự chắn bất đẳng hướng của các liên kết C–C ở vòng morpholin là không đáng kể, nên trên phổ ^1H NMR chúng tỏ ra là tương đương (xem bảng 6.17).

Chương 7

PHƯƠNG PHÁP PHỔ KHỐI LƯỢNG

7.1. PHƯƠNG PHÁP PHỔ KHỐI LƯỢNG ION HOÁ ELECTRON (EI MS) [93, 94, 116]

7.1.1. Sự tạo thành ion phân tử và ion mảnh

Thoạt tiên mẫu được làm bay hơi trong buồng hoá hơi nhờ chân không cao (10^{-6} mmHg) và khi cần thì có gia nhiệt, sau đó các phân tử ở thể khí bị bắn phá bởi chùm electron với năng lượng cao (hình 7.1). Giả sử phân tử M va chạm với electron có năng lượng cao thì những quá trình đầu tiên xảy ra là sự ion hoá phân tử.

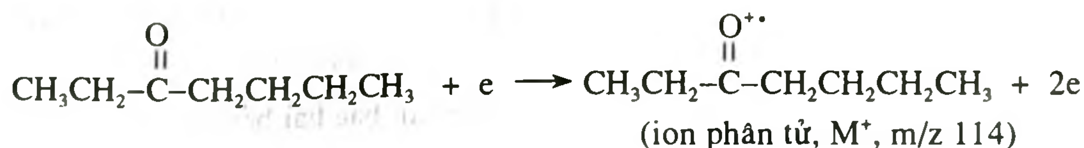


a) $M + e \rightarrow [M]^{+} + 2e$; b) $M + e \rightarrow [M]^{z+} + (z + 1)e$; c) $M + e = [M]^{-}$

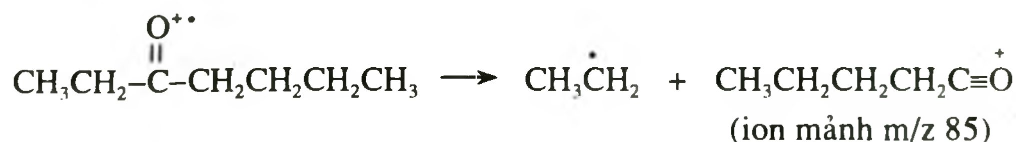
Ở quá trình a, sự va đập với electron đã loại khỏi phân tử một electron. Bởi vì ở các phân tử, thông thường các electron đều ghép đôi nên khi đó sẽ tạo ra một *cation gốc* $[M]^{+\cdot}$. Tiểu phân này được gọi là ***ion phân tử*** và thường viết một cách đơn giản là M^{+}. Ở quá trình b phân tử bị mất z electron (z = 2 hoặc 3) khi đó tạo ra ion phân tử mang điện tích z+. Quá trình này có xác suất rất nhỏ. Ở quá trình c, phân tử chiếm được một electron và trở thành *anion gốc* $[M]^{-}$. Quá trình này cũng có xác suất rất thấp. Như vậy sự ion hoá phân tử được thực hiện bởi chùm electron, vì vậy phương pháp này gọi là *Electron Ionization Mass Spectrometry* (EI MS). Trong máy phổ EI MS, chỉ những ion dương mới đến được bộ phân tích còn các ion âm thì bị giữ lại ở buồng ion hoá (xem mục b).

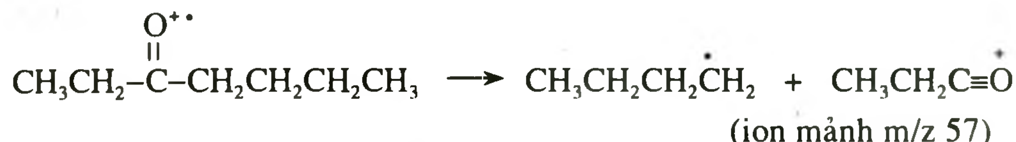
Quá trình a là quan trọng nhất đối với phương pháp phổ khối lượng, nó đòi hỏi năng lượng của electron bắn phá phải bằng hoặc cao hơn năng lượng ion hoá phân tử (7 – 15 eV; 1 eV = 23 kcal/mol ≈ 96 kJ/mol). Nếu năng lượng của electron bắn phá vừa bằng thế ion hoá thì nó phải truyền hoàn toàn cho phân tử để bứt electron ra khỏi phân tử. Xác suất của quá trình đó rất nhỏ. Khi tăng năng lượng của chùm electron thì xác suất tạo ra ion phân tử M^{+} tăng lên (cường độ của pic M^{+} tăng). Nếu tiếp tục tăng năng lượng chùm electron thì năng lượng dư mà ion phân tử nhận được sẽ gây ra sự đứt các liên kết làm cho phân tử vỡ thành các mảnh. Một trong các mảnh đó sẽ mang điện dương còn mảnh kia sẽ là trung hoà. Quá trình đó gọi là ***sự phân mảnh***.

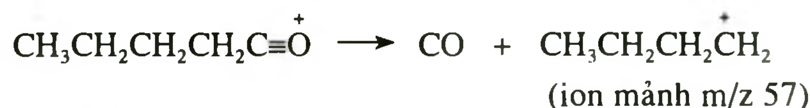
Ta hãy lấy trường hợp của etyl butyl xeton làm thí dụ (giá trị m/z trùng với khối lượng của ion, đvC):

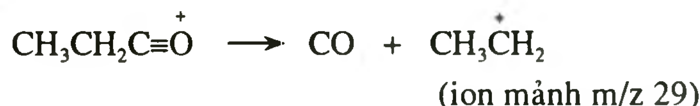


Tiếp theo, ion phân tử tự phân tách thành các ion mảnh và các tiểu phân trung hoà:









...

Ion phân tử cũng như các ion mảnh còn có thể bị chuyển vị rồi mới bị phân tách. Ngoài ra, khi bị hoá hơi và khi va chạm với các tiểu phân khác, còn có thể xảy ra các phản ứng nhiệt phân, phản ứng kết hợp thêm một hoặc một nhóm nguyên tử nào đó. Vì thế, ở phổ khối lượng, ngoài rất nhiều mảnh tương ứng với những nhóm nguyên tử có sẵn trong phân tử, còn có những mảnh không tương ứng với một nhóm nguyên tử nào có sẵn trong phân tử.

Trong phương pháp ion hoá bằng chùm electron (EI), năng lượng bắn phá rất cao (tới 70 eV), vì vậy hầu như tất cả các ion hình thành đều có đủ năng lượng để phân mảnh tiếp theo. Những ion nào đủ bền, thời gian sống đủ để đi tới được bộ phận thu nhận thì mới được ghi lại trên phổ. Cường độ của mỗi pic trên phổ tỉ lệ thuận với số lượng ion có khối lượng ứng với pic đó đã đến được bộ phận thu nhận.

Pic ion phân tử sẽ có cường độ lớn khi sự phân huỷ ion phân tử xảy ra với năng lượng hoạt hoá cao (khoảng 4 eV), tức là các liên kết ở ion phân tử tương đối bền. Ngược lại, nếu ở ion phân tử có những liên kết kém bền (dễ bị đứt) thì cường độ pic ion phân tử sẽ rất nhỏ hoặc bằng không.

Để giải thích cách thức phân mảnh, cần phải dựa vào độ bền tương đối của các ion, các gốc tạo thành và vào quy tắc chẵn electron.

Những nhận xét sau sẽ rất có ích khi phân tích phổ khối lượng:

1) Các ion có sự giải toả điện tích, các ion axyli, oxoni, immini thường dễ được hình thành.

2) Các cation hoặc gốc bậc ba bền hơn bậc hai, bậc hai bền hơn bậc một.

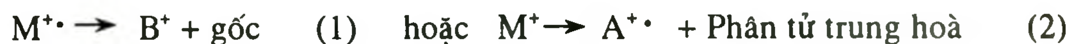
3) Cation vinyl, gốc vinyl cũng như cation phenyl và gốc phenyl khó hình thành hơn các tiểu phân anlyl và benzyl tương ứng.

4) Việc hình thành các cation H^+ và CH_3^+ là rất không thuận lợi.

5) Việc mất nhóm CH_2 từ ion phân tử là không xảy ra, bởi vì :CH_2 là một tiểu phân có năng lượng rất cao. Vì thế, nếu thấy có sự mất 14 đơn vị khối lượng từ pic ion phân tử thì phải nghĩ tới sự có mặt của đồng đẳng.

Quy tắc "chẵn electron"

Sự phân huỷ ion phân tử hoặc ion mảnh luôn tạo ra một ion dương và một tiểu phân trung hoà. Ion dương có thể là ion gốc (chứa một số lẻ electron) hoặc là ion với số chẵn electron (gọi là ion chẵn electron). Tiểu phân trung hoà có thể là gốc tự do (chứa số lẻ electron) hoặc là phân tử trung hoà (chứa số chẵn electron). Theo *quy tắc "chẵn electron"*, các ion lẻ electron (ion gốc) phân huỷ bằng cách mất đi một gốc tự do hoặc một phân tử trung hoà, còn các ion chẵn electron thường luôn phân huỷ bằng cách mất đi một phân tử trung hoà. Có thể minh hoạ quy tắc đó một cách tóm tắt như sau:









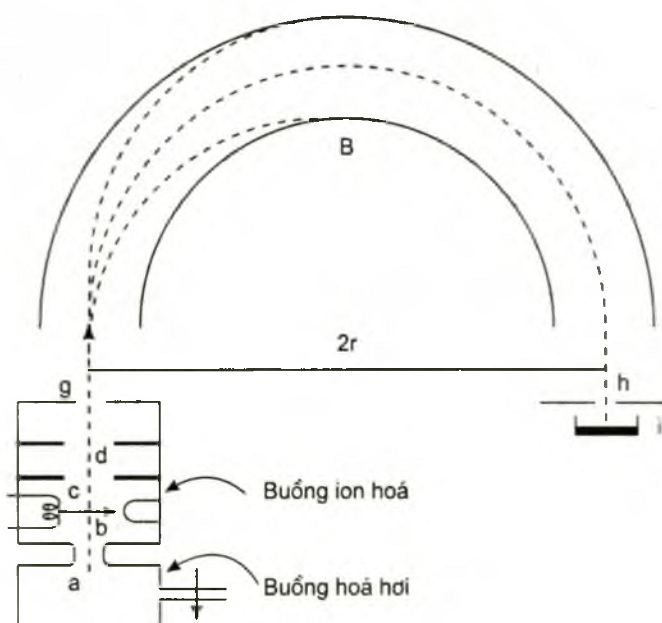
Ngoại lệ đối với quy tắc này (nghĩa là phản ứng xảy ra theo sơ đồ 6) là sự phân huỷ dẫn tới pic "lạc" (metastable). Ngoại lệ này thấy ở một vài dẫn xuất điiot.

Nguồn gốc vật lí của quy tắc "chẵn electron" là ở tính bền vững lớn của các ion chẵn electron so với các ion gốc. Bởi vì sự tách các phân tử trung hoà (như H_2O, $CH_2{=}CH_2$, HCN, CH_3COOH...) là luôn luôn có khả năng nên các ion chẵn electron khi phân huỷ lại tạo ra các ion chẵn electron (phản ứng 5). Năng lượng hoạt hoá của quá trình này là thấp do có sự hình thành một phần liên kết ở trạng thái chuyển tiếp. Ngược lại, các ion lẻ electron (ion gốc) có một sự chọn lựa giữa hai khả năng: hoặc tách ra một gốc thường là kém bền vững và tạo thành một ion chẵn electron bền vững hơn (phản ứng 1 và 3) ; hoặc là tách ra một phân tử trung hoà bền vững và tạo thành một ion gốc kém bền vững (phản ứng 2 và 4).

7.1.2. Máy phổ khối lượng

Nói một cách đơn giản, máy phổ khối lượng được chế tạo để thực hiện ba nhiệm vụ cơ bản là: Chuyển chất nghiên cứu thành thể khí ; Tạo ra các ion phân tử và ion mảnh từ khí đó ; Phân tách các ion đó rồi ghi lại tín hiệu theo tỉ số khối lượng trên điện tích (m/ze) của chúng. Bởi vì e là điện tích của một electron, được lấy là 1, nên tỉ số trên thường viết là m/z. Thêm nữa vì xác suất tạo ra các ion có $z > 1$ là rất nhỏ, do đó tỉ số m/z thường chính là khối lượng của ion. Vì thế phổ thu được có tên là phổ khối lượng, viết tắt là phổ MS (Mass Spectroscopy).

Hình 7.1 trình bày sơ đồ nguyên lí của một máy phổ khối lượng. Mẫu sau khi hóa hơi được phóng vào buồng ion hoá qua khe a và bị bắn phá bởi chùm electron b (hình 7.1). Do kết quả va đập của phân tử chất nghiên cứu với các electron có năng lượng cao (~ 70 eV) sẽ tạo ra các ion dương chuyển động hướng về các bản gia tốc c và d mang điện tích âm. Những ion âm thì bị hút về phía thành sau của buồng ion hoá (vì ở đó mang điện tích dương). Những ion dương đi qua các bản c và d được gia tốc dưới tác dụng của hiệu điện thế V (khoảng 8 kV) rồi rời khỏi buồng ion hoá từ khe g.



Hình 7.1. Sơ đồ nguyên lí máy phổ khối lượng.

Ra khỏi khe g dưới ảnh hưởng của từ trường B, các ion chuyển động theo các quỹ đạo vòng cung. Bán kính r của quỹ đạo đó phụ thuộc vào các tham số sau: 1) Hiệu điện thế V giữa hai bản gia tốc c và d ; 2) Khối lượng m của ion ; 3) Điện tích z của ion và 4) Cường độ của từ trường B. Mối liên hệ giữa các đại lượng đó được biểu diễn bởi công thức:

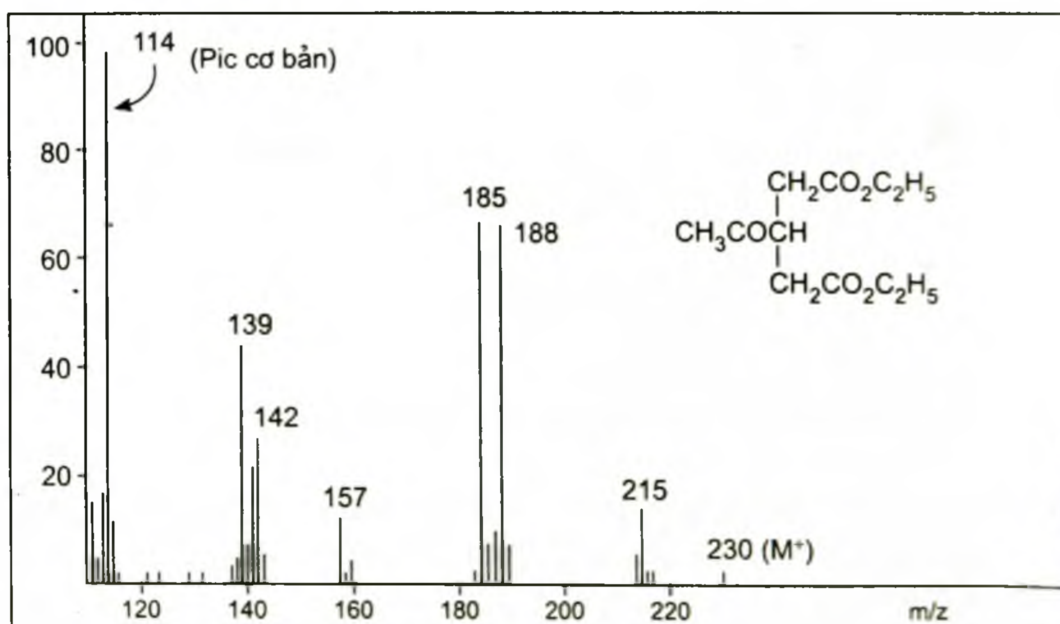
$$\frac{m}{z} = \frac{B^2r^2}{2V}$$

Đối với một ion tỉ số m/z là cố định, bằng cách thay đổi cường độ từ trường B sẽ thay đổi được bán kính r của quỹ đạo chuyển động của nó. Nói một cách khác, có thể làm cho các ion m/z khác nhau lần lượt đi qua khe h để tới bản thu nhận i (hình 7.1). Với cách phân tách này, người ta dễ dàng phân biệt được các ion với khối lượng khác nhau 0,1 đvC. Nhưng thường thì trên phổ đồ, khối lượng của các ion đều được làm tròn. Cần chú ý là trong một số tài liệu người ta kí hiệu điện tích của ion là e, do đó trong công thức trên cũng như trên các phổ sẽ ghi m/e thay cho m/z.

7.1.3. Cách biểu diễn phổ khối lượng

Ở phổ khối lượng, mỗi ion chỉ cho một tín hiệu rất mảnh với một đỉnh duy nhất ứng với giá trị m/z của nó (hầu như là một vạch thẳng đứng). Vì thế người ta dùng từ vạch hoặc từ pic (peak) để chỉ các tín hiệu đó.

Cách biểu diễn phổ khối lượng thông thường nhất là dùng các vạch thẳng đứng có độ cao tỉ lệ với cường độ và có vị trí trên trục nằm ngang tương ứng với tỉ số m/z của mỗi ion. Cường độ chỉ ra trên trục thẳng đứng là cường độ tương đối. Thông thường, người ta chọn pic mạnh nhất làm pic cơ bản và quy cho nó cường độ là 100%. Cường độ các pic khác được tính ra % so với pic cơ bản. Các pic được sắp xếp theo giá trị m/z từ thấp đến cao, trên một số pic có thể ghi rõ giá trị m/z. Đoạn phổ với m/z > 110 của đietyl-2-axetyl glutarat biểu diễn theo cách nêu trên được trình bày ở hình 7.2.



Hình 7.2. Đoạn phổ với m/z > 110 của đietyl-2-axetyl glutarat.

Có thể biểu diễn phổ khối lượng dưới dạng bảng. Thí dụ đoạn phổ của đietyl-2-axetyl glutarat ở hình 3.2 được biểu diễn như ở bảng dưới đây:

m/z	111	112	113	114	115	116	121	129	137	138	139	140	141
Cường độ, %	15	3	18	100	12	2	2	2	3	3	45	8	22
m/z	142	143	157	185	186	187	188	189	214	215	216	217	230
Cường độ, %	27	6	12	67	8	11	66	7	5	14	2	2	3

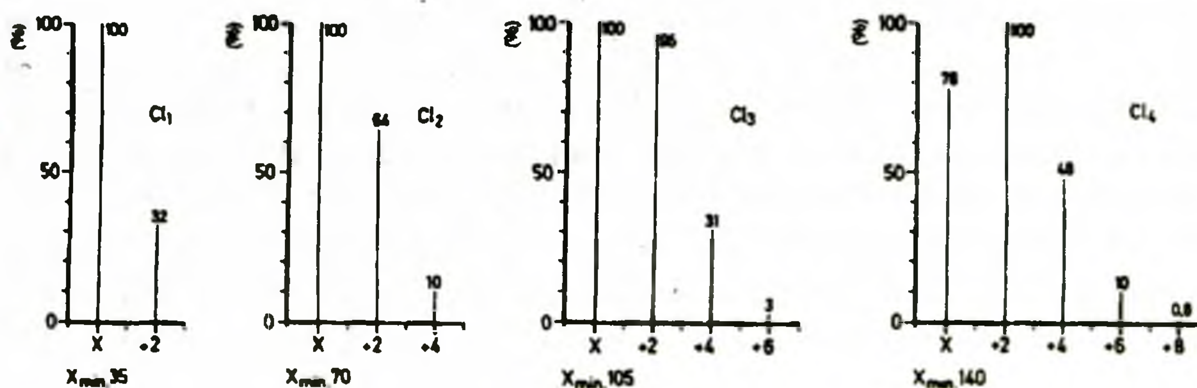
Cách biểu diễn phổ khối lượng dưới dạng bảng tuy gọn hơn nhưng lại kém trực quan hơn so với cách biểu diễn bằng biểu đồ như trình bày ở hình 7.2.

7.2. ĐỒNG VỊ TRONG PHƯƠNG PHÁP PHỔ KHỐI LƯỢNG [87, 116]

7.2.1. Biểu hiện của các đồng vị trên phổ khối lượng

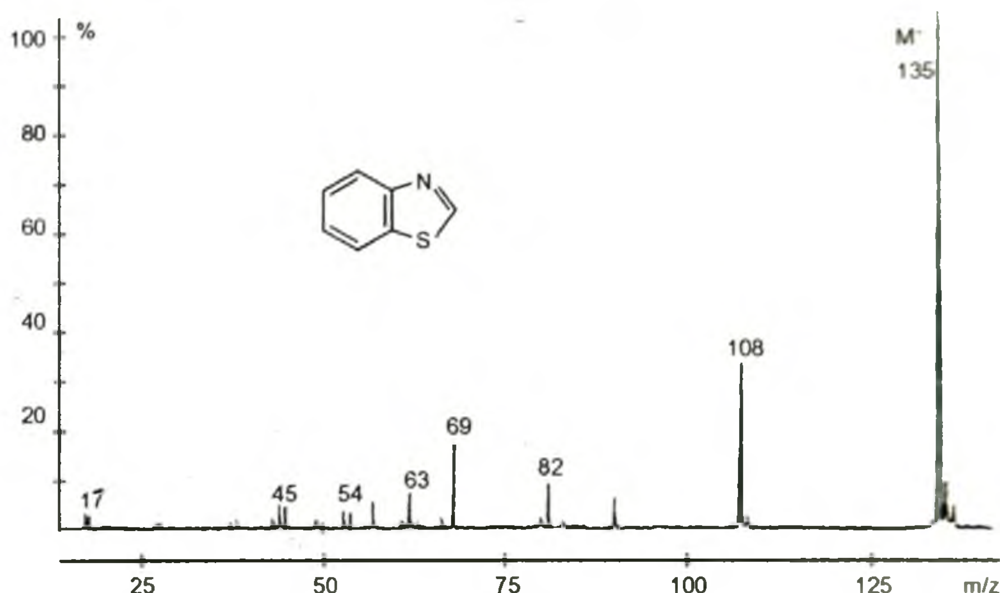
Nếu phân tử chất nghiên cứu chứa một nguyên tố có hơn một đồng vị bền với hàm lượng tự nhiên đủ lớn thì với mỗi ion chứa nguyên tố đó sẽ quan sát thấy nhiều hơn một pic. Thí dụ, ở phổ của CH_3Br có 2 pic với cường độ như nhau ở m/z = 94 và 96 tương ứng với ion $[CH_3{}^{79}Br]^+$ và $[CH_3{}^{81}Br]^+$. Hai đồng vị ^{79}Br và ^{81}Br có hàm lượng tự nhiên hầu như bằng nhau (50,54 và 49,46%), vì thế mỗi ion mảnh có chứa Br đều thể hiện ở 2 pic với cường độ gần như bằng nhau và ở cách nhau hai đơn vị m/z.

Hàm lượng tự nhiên của ^{35}Cl gấp ba lần của ^{37}Cl (bảng 3.1), do đó ion có chứa một nguyên tử clo sẽ cho hai pic cách nhau 2 đơn vị m/z với cường độ 3: 1. Ion phân tử hoặc ion mảnh nếu chứa 2 nguyên tử brom (hoặc clo) sẽ cho một nhóm 3 pic, nếu chứa 3 nguyên tử brom (hoặc clo) sẽ cho một nhóm 4 pic, các pic này đều cách nhau 2 đơn vị m/z và có cường độ tính được nhờ toán xác suất, chẳng hạn như ở hình 7.3.



Hình 7.3. Cường độ tương đối của các ion đồng vị chứa 1, 2, 3 hoặc 4 nguyên tử Cl.

Đối với lưu huỳnh, đồng vị ^{32}S chiếm 95%, đồng vị ^{34}S chiếm 4% do đó ở hợp chất chứa một nguyên tử S sẽ có hai pic ion phân tử với khối lượng M và M + 2. Cường độ của pic M + 2 bằng 4% cường độ pic M. Điều này có thể thấy rõ trên phổ của benzothiazol được trình bày ở hình 7.4: bên cạnh pic ion phân tử ở m/z = 135 có pic ở m/z = 137 với cường độ là 4%.



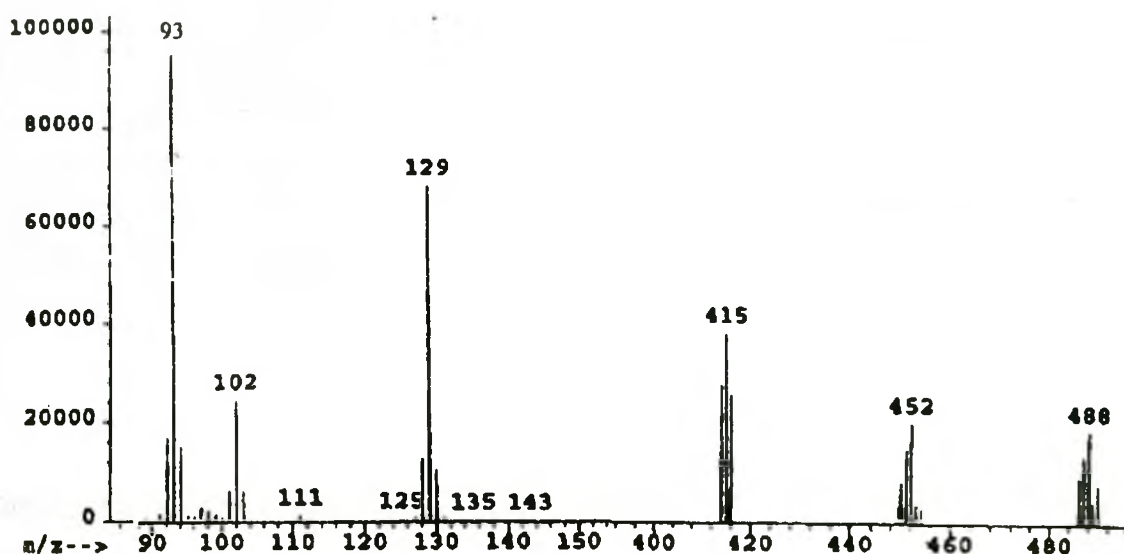
Hình 7.4. Phổ khối lượng của benzothiazol.

Đồng vị ^{13}C có hàm lượng tự nhiên là 1,1% do đó tất cả các ion có chứa cacbon đều có thêm một pic với khối lượng lớn hơn một đơn vị. Đối với một ion chứa n nguyên tử cacbon thì cường độ của pic đồng vị ^{13}C sẽ bằng n × 1,1% so với pic đồng vị ^{12}C. Chẳng hạn, các ion $[C_5H_{12}]^{+\bullet}$, $[C_{40}H_{70}]^{+\bullet}$ và $[C_{100}H_{170}]^{+\bullet}$ sẽ tạo ra các pic đồng vị có khối lượng lớn hơn một đơn vị và có cường độ bằng khoảng 5,5; 44 và 110% so với pic của ion chỉ chứa đồng vị ^{12}C. Tất nhiên là xác suất để tìm thấy hai nguyên tử ^{13}C trong một ion là rất thấp, vì thế pic M + 2 thường có cường độ không đáng kể. Ở phổ của benzothiazol (hình 7.4), giữa pic M (m/z = 135) và pic M + 2 (do đồng vị ^{34}S tạo nên) có pic M + 1 với cường độ bằng 8% cường độ pic M. Nếu cho rằng về cơ bản pic M + 1 là do đồng vị ^{13}C gây nên thì ta có thể tính được gần đúng số nguyên tử cacbon trong phân tử benzothiazol là 7 (bằng cách lấy tỉ số cường độ của pic đó và cường độ của pic ion phân tử, $I_{(M+1)}/I_M$, chia cho hàm lượng tự nhiên của đồng vị ^{13}C):

$$n = \frac{I_{(M+1)}.100}{I_{(M+1)}.1,1} = \frac{8}{1,1} = 7,2$$

Đồng vị ^{15}N chỉ chiếm có 0,36%, đồng vị ^{14}N chiếm 99,64%, vì vậy có thể cho rằng ở các ion phân tử chỉ chứa đồng vị ^{14}N. Người ta rút ra "***quy tắc nitơ***" như sau: Đối với hợp chất chứa nitơ, nếu khối lượng của ion phân tử là số lẻ, thì phân tử có chứa một số lẻ nguyên tử nitơ ; nếu khối lượng của ion phân tử là số chẵn, thì phân tử có chứa một số chẵn nguyên tử nitơ. Chẳng hạn, trên phổ của benzothiazol (hình 7.4) pic ion phân tử có khối lượng 135, vậy phân tử có chứa một nguyên tử nitơ (số nguyên tử C và S đã xét ở trên).

Platin có nhiều đồng vị, trong đó 4 đồng vị có hàm lượng đáng kể là: ^{194}Pt, ^{195}Pt, ^{196}Pt, ^{198}Pt (bảng 7.1). Hãy xem xét phổ khối lượng của *cis*-đicloro(anilin) (quinolin) platin (II) ở hình 7.5.



Hình 7.5. Phổ khối lượng của *cis*-$[PtCl_2(C_6H_5NH_2)(C_9H_7N)]$.

Phức chất *cis*-$[PtCl_2(C_6H_5NH_2)(C_9H_7N)]$ có phân tử khối thấp nhất (tính với các đồng vị nhẹ nhất) là 486, ở cụm pic ion phân tử của nó có các pic với m/z lần lượt là: 486, 487, 488, 489 và 490. Đối với các phức *cis*-điamin của Pt mà chúng tôi nghiên cứu, tương tự như ở hình 7.5, các cụm pic ion phân tử của chúng đều gồm từ 4 vạch trở lên. Đó là biểu hiện sự tổ hợp các đồng vị của Pt, Cl, C là chủ yếu (xem bảng 7.1).

7.2.2. Phổ khối lượng phân giải cao

Thực ra khối lượng tính theo đơn vị C của hầu hết các đồng vị đều không phải là các số tròn đơn vị mà là các số thập phân như thấy ở bảng 7.1.

Bảng 7.1. Khối lượng nguyên tử và hàm lượng tự nhiên của một số đồng vị

Đồng vị	Khối lượng nguyên tử (^{12}C = 12,000000)	Hàm lượng tự nhiên, %	Đồng vị	Khối lượng nguyên tử (^{12}C = 12,000000)	Hàm lượng tự nhiên, %
^{1}H	1,007825	99,985	^{33}S	32,971461	0,76
^{2}H	2,014102	0,0015	^{34}S	33,967865	4,2
^{12}C	12,000000	98,9	^{35}Cl	34,968855	75,8
^{13}C	13,003354	1,1	^{37}Cl	36,965896	24,2
^{14}N	14,003074	99,64	^{79}Br	78,918348	50,5
^{15}N	15,000108	0,36	^{81}Br	80,916344	49,5
^{16}O	15,994915	99,8	^{127}I	126,904352	100
^{17}O	16,999133	0,04	^{127}I	126,904352	100
^{18}O	17,999160	0,2	^{127}I	126,904352	100
^{19}F	18,998405	100	^{194}Pt	193,9627	32.9
^{28}Si	27,976927	92,2	^{195}Pt	194,9648	33,8
^{31}P	30,973763	100	^{196}Pt	195,9649	25,3
^{32}S	31,972074	95,0	^{198}Pt	197,9679	7,21

Chính vì vậy không có gì là ngạc nhiên khi CO, H_2CN, C_2H_4 và N_2 được "chấp nhận" có phân tử khối đều là 28 thực ra lại là những tiểu phân có khối lượng khác nhau đáng kể:

Tiểu phân:	^{1}H	^{16}O	^{14}N	CO	H_2CN	C_2H_4	N_2
Khối lượng:	1,00782	15,9949	14,0031	27,9949	28,0187	28,0313	28,0061

Phương pháp phổ khối lượng phân giải cao cho phép phân biệt được các ion dương tương ứng với các tiểu phân kể trên. Người ta đạt được độ phân giải cao bằng cách cho chùm ion đi qua một bộ phận *phân tách bằng tĩnh điện* trước khi đi vào bộ phận phân tách bằng từ trường. Cách phân tách hai lần như vậy cho phép có thể xác định được khối lượng chính xác tới cỡ phần vạn đvC hoặc nhỏ hơn nữa.

Ở phương pháp phổ khối lượng phân giải cao, các thông tin được xử lí ở một máy tính đã được chương trình hoá với khối lượng chính xác của C, H, O, N... (xem bảng 7.1). Từ khối lượng chính xác của các ion, máy tính sẽ cho biết thành phần của chúng. Thành phần của các ion được tự động ghi ra theo chiều tăng giá trị m/z và được sắp xếp theo từng loại (thí dụ loại ion chứa C, H, loại ion chứa C, H, O...) Người ta gọi đó là "bản đồ nguyên tố" của chất.

Nhờ xác định được khối lượng chính xác tới phần vạn, phần triệu đvC, thông qua máy tính, người ta đã xác định được cách tổ hợp các nguyên tử ở ion phân tử, tức là xác định được công thức phân tử mà không cần phải phân tích định lượng nguyên tố. Đó là một thành công tuyệt vời của phương pháp phổ khối lượng phân giải cao. Như thế, ngày nay chỉ cần một lượng mẫu rất nhỏ (cỡ *ng* thậm chí vài *pg* chất nghiên cứu) cũng đủ để xác định công thức phân tử của nó.

7.3. MỘT SỐ ỨNG DỤNG CỦA PHỔ EI MS [94, 116]

7.3.1. Xác định nguyên tử khối và phân tử khối

Xác định nguyên tử khối các đồng vị

Phổ khối lượng thoạt đầu được dùng để xác định nguyên tử khối các đồng vị. Ngay từ năm 1919 F. M. Aston đã dùng điện trường và từ trường để phân tách chùm ion dương (tia dương cực) và xác định được khối lượng của chúng với độ chính xác 0,1%. Sau đó, dùng máy phổ khối lượng Dempster (giống với sơ đồ trên hình 7.1) người ta xác định được không những khối lượng mà cả hàm lượng % của các đồng vị. Đại đa số các đồng vị đã được tìm ra và được xác định bằng phổ khối lượng. Thí dụ, phổ khối lượng của khí hiếm xenon cho thấy xenon gồm ít ra là 9 đồng vị với hàm lượng tự nhiên giảm dần theo trật tự sau:



$$^{132}Xe > {}^{12}Xe > {}^{131}Xe > {}^{134}Xe > {}^{13}Xe > {}^{130}Xe > {}^{12}Xe > {}^{124}Xe > {}^{12}Xe.$$

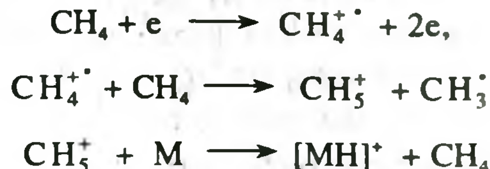
Xác định phân tử khối

Nếu ion phân tử được tạo ra mà đủ bền thì phân tử khối được xác định trực tiếp từ pic có giá trị m/z cao nhất và có cường độ không phụ thuộc vào áp suất. Cần chú ý là pic của các ion chứa đồng vị nặng nhiều khi cũng có cường độ so sánh được với pic của ion chứa đồng vị nhẹ.

Có những trường hợp mà phân tử khối không thể xác định được bằng các phương pháp thông thường (do đặc điểm của chất, hoặc do lượng chất quá ít...) thì phương pháp phổ khối lượng là cứu cánh. Ví dụ nhờ có pic ion phân tử trong phổ khối lượng mà người ta đã xác định được $Fe(CO)_4CF_2CF_2CF_2CF_2$ không ở dạng polime mà là monome với M = 368 đvC.

Ở những trường hợp mà ion phân tử không đủ bền, nó bị phân hủy ngay ở buồng ion hóa hoặc trước khi đến được bộ phận ghi nhận, thì pic ion phân tử hoặc có cường độ quá nhỏ (như pic của tạp chất) hoặc hoàn toàn không xuất hiện trên phổ. Việc giảm năng lượng của chùm electron bắn phá tuy có làm tăng cường độ của pic ion phân tử so với cường độ của các pic ion mảnh nhưng cường độ tuyệt đối của pic ion phân tử lại vẫn giảm. Trong trường hợp này, nếu mẫu tương đối dễ hóa hơi, người ta có thể áp dụng phương pháp *ion hóa hóa học* (chemical ionization). Ở phương pháp này người ta đưa một khí nhẹ như CH_4, isobutan hoặc amoniac vào buồng ion

hóa cùng với hơi của mẫu. Khi đó phân tử chất nghiên cứu sẽ bị proton hóa và tạo ra ion $[MH]^+$:



$$CH_4 + e \longrightarrow CH_4^{+\bullet} + 2e,$$

$$CH_4^{+\bullet} + CH_4 \longrightarrow CH_5^+ + CH_3^\bullet$$

$$CH_5^+ + M \longrightarrow [MH]^+ + CH_4$$

Trên phổ khối lượng sẽ thu được pic của $[MH]^+$ có khối lượng cao hơn khối lượng phân tử một đơn vị.

Người ta còn dùng phương pháp *ion hóa bởi trường* (field ionization). Ở phương pháp này chất nghiên cứu ở pha khí bị ion hóa bởi một điện trường cỡ 10^7 - 10^8 V/cm. Thời gian phân mảnh xảy ra rất ngắn (10^{-12} s) và nội năng của phân tử thấp. Do đó các ion mảnh sẽ có hàm lượng thấp còn pic ion phân tử sẽ có cường độ lớn.

Đối với những chất không bay hơi hoặc không bền nhiệt (như monosaccarit chẳng hạn) người ta dùng phương pháp phản hấp thụ bởi trường (field desorption). Điểm khác biệt của phương pháp này so với phương pháp ion hóa bởi trường là mẫu rắn được "đặt" trực tiếp lên anot, thực chất là được hấp thụ trên bề mặt của điện cực. Sau đó dưới tác dụng của điện trường 10^7 - 10^8 V/cm các ion M^+ và $[MH]^+$ tách khỏi điện cực và đi vào pha khí.

Người ta còn dùng một số phương pháp khác nữa để tạo ra ion phân tử, ví dụ phương pháp dùng tia laze chẳng hạn.

7.3.2. Xét đoán cấu trúc phân tử

Để xét đoán cấu trúc phân tử của một hợp chất chưa biết cần phải phân tích tỉ mỉ phổ khối lượng. Phân tích phổ khối lượng là qui kết cho mỗi pic trên phổ một mảnh phân tử xác định và chỉ rõ sự tạo thành ion mảnh đó. Những pic mạnh là những pic tương ứng với những ion tạo thành với xác suất cao khi phân mảnh. Khi không có sự chuyển vị thì sự phân bố các nguyên tử trong phân tử có thể được thiết lập trên cơ sở các mảnh tạo thành. Để xác định cấu tạo, những mảnh có khối lượng lớn là quan trọng hơn những mảnh nhỏ.

Xác định pic ion phân tử là rất quan trọng vì nó cho biết khối lượng phân tử và nó là điểm khởi đầu để xem xét sự phân mảnh. Trước hết cần phải chú ý rằng không phải cụm pic ứng với khối lượng lớn nhất luôn là cụm pic ion phân tử, bởi vì có nhiều ion phân tử không đủ bền nên không xuất hiện trên phổ. Vì vậy cần:

1) Xem xét mối liên quan giữa cường độ pic ion phân tử với cấu tạo, xem khối lượng ion phân tử là chẵn hay lẻ (quy tắc nitơ).

2) Xem xét đặc điểm về số lượng và cường độ của các "pic đồng vị" trong cụm pic ion phân tử (pic M + 1, M + 2, ...).

3) Kiểm tra xem những pic gần nhất dưới pic ion phân tử có phù hợp với sự mất các tiểu phân trung hoà hợp lí không. Chẳng hạn, việc mất từ 4 ÷ 13 đơn vị khối lượng hầu như là không thể xảy ra, bởi vì mất nhiều hiđro, hoặc mất C, CH đòi hỏi năng lượng quá lớn. Do đó nếu thấy xuất hiện pic thấp hơn 4 ÷ 13 đơn vị so với pic ion phân tử đề nghị thì phải xét xem hoặc pic đề nghị không phải là pic ion phân tử, hoặc phổ đó là phổ của hỗn hợp (chẳng hạn do mẫu không tinh khiết, do phản ứng đề hiđro hoá, phản ứng nhiệt phân tạo ra các hợp chất khác trước khi bị ion hoá).

Xác định các ion mảnh

1) Dựa vào sự khác nhau về khối lượng so với ion phân tử, chẳng hạn pic M−15 ứng với sự tách $CH_3^{\cdot}$; pic M−16 ứng với sự tách nguyên tử O hoặc phân tử CH_4, pic M−28 ứng với sự tách phân tử CO, N_2, C_2H_4, ...

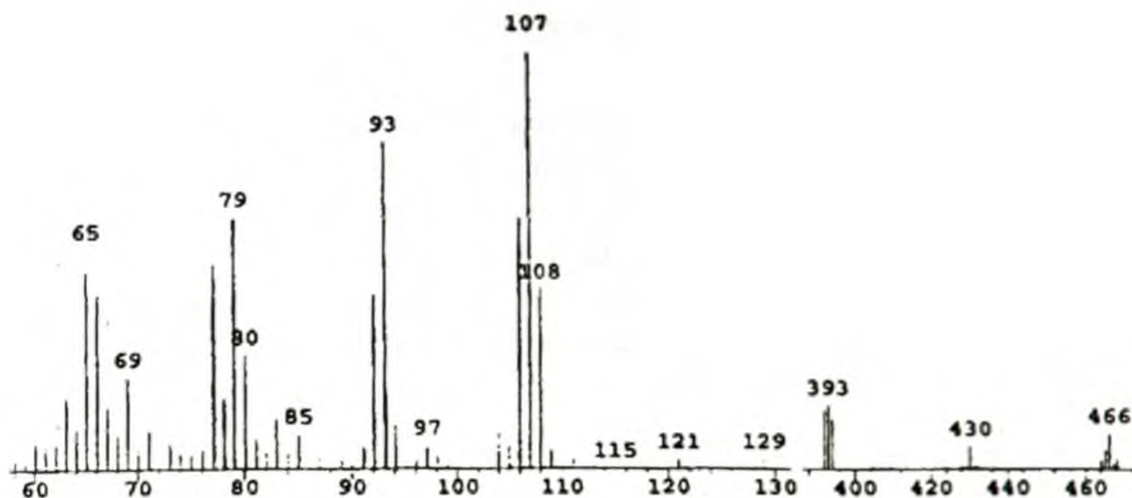
2) Dựa vào chính giá trị m/z của pic đó, của pic ion đơn giản nhất và các pic thuộc dãy ion đồng đẳng ở các loại hợp chất.

3) Cần phải viết rõ sự phân mảnh đã tạo ra ion mảnh đó sao cho phù hợp với quy tắc chẵn electron (mục 7.1.1). Đồng thời viết đầy đủ cấu tạo của ion mảnh đó, chỉ rõ điện tích dương và electron độc thân nằm ở nguyên tử nào; hay ở những cấu tạo cộng hưởng nào.

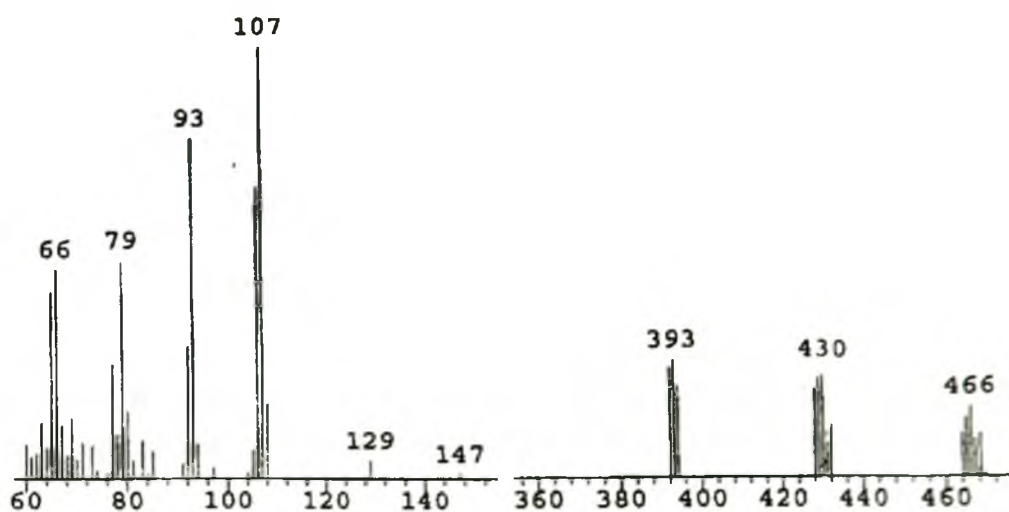
Những điều trình bày ở trên được minh hoạ trong việc phân tích phổ khối lượng một số phức chất *cis*-điclorođiaminplatin (II), do chúng tôi tổng hợp và nghiên cứu [47, 48, 117], ở các hình 7.6 ÷ 7.8. Platin có 4 đồng vị thấy được trên phổ khối lượng, clo có 2 đồng vị thấy được trên phổ khối lượng nên những ion do chúng tạo thành sẽ cho nhiều pic cạnh nhau, chúng tôi gọi là *cụm pic ion đồng vị*. Để nói vắn tắt về khối lượng của tập hợp các tiểu phân cùng thành phần nguyên tố nhưng khác nhau về thành phần đồng vị (ứng với cụm pic ion đồng vị) có thể dùng giá trị m/z của pic có cường độ mạnh nhất trong cụm, hoặc giá trị *m/z (min)* tính từ các đồng vị nhẹ nhất có hàm lượng đáng kể (thấy được trên phổ). Thí dụ, với $[PtCl_2]^+$, nếu lấy Pt = 194, Cl = 35 thì m/z (min) = 264, với $PtCl_2$ thì M (min) = 264. Thực ra tổ hợp các đồng vị tạo cho $PtCl_2$ nhiều tiểu phân có khối lượng khác nhau: 264, 265, 266, 267, 268, 269...

Ta hãy xét xem liệu cụm pic với m/z lớn nhất ở mỗi phổ trong các hình 7.5 ÷ 7.8 có phải là cụm pic ion phân tử hay không?

Thứ nhất, các cụm pic này đều có cường độ yếu (dưới 15%). Điều này có lẽ là do các phức chất nghiên cứu là những chất rắn, khá phân cực, khó bay hơi nên đã bị phân huỷ nhiều bởi nhiệt ở buồng hoá hơi.

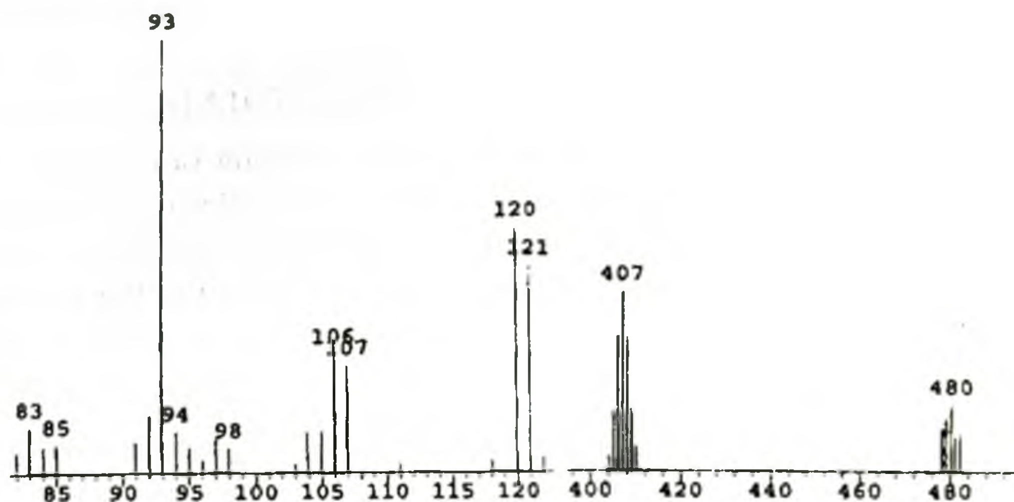


Hình 7.6. Trích đoạn phổ khối lượng của *cis*-[[$PtCl_2(C_6H_5NH_2)$(p-$CH_3C_6H_4NH_2$)].



Hình 7.7. Trích đoạn phổ khối lượng của *cis*-[$PtCl_2(C_6H_5NH_2)(C_6H_4CH_2NH_2)$].

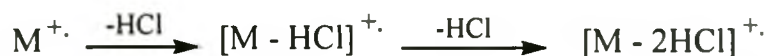
Thứ hai, ta nhận thấy các cụm pic đó đều tương tự nhau: gồm 5 pic có cường độ đáng kể cách nhau 1 đơn vị m/z, trong đó pic thứ 3 luôn có cường độ lớn nhất. Như thấy ở bảng 7.1, Pt gồm 4 đồng vị có hàm lượng đáng kể là ^{194}Pt, ^{195}Pt, ^{196}Pt và ^{198}Pt, clo gồm 2 đồng vị ^{35}Cl và ^{37}Cl. Hai nguyên tử Cl ở các phức *cis*-điclorođiaminplatin(II) làm cho cụm pic ion phân tử của chúng có 3 pic cách nhau 2 đơn vị m/z (hình 7.3). Ở các phức nghiên cứu còn chứa trên 10 nguyên tử C, nên ^{13}C cũng đóng góp thêm vào cường độ của pic M+1. Sự tổ hợp các đồng vị của Pt. Cl và C đã làm cho cụm pic ion phân tử có dạng phức tạp như thấy trên phổ.



Hình 7.8. Trích đoạn phổ khối lượng của *cis*-$[PtCl_2(C_6H_5NH_2)(C_6H_4\ CH_2CH_2NH_2)]$.

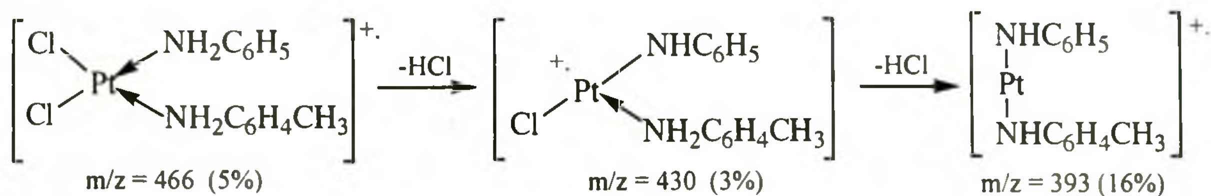
Thứ ba, dưới cụm pic ion đang xét đều có các cụm pic nhỏ hơn 36-37 và 72-74 đơn vị m/z. Hai cụm pic này ứng với sự mất 1 và 2 phân tử HCl, phù hợp với cấu trúc của chúng (như sơ đồ phân mảnh ở dưới).

Như vậy chắc chắn rằng cụm pic với m/z lớn nhất ở các hình 7.5 ÷ 7.8 là cụm pic ion phân tử và hướng phân mảnh đặc trưng đối với dãy phức *cis*-điclorođiamin-platin (II) là:



hoặc: 

Thí dụ, đối với *cis*-$[PtCl_2(C_6H_5NH_2)(p\text{-}CH_3C_6H_4NH_2)]$ hướng phân mảnh đó như sau:



Có thể cho rằng ở ion phức với m/z = 430, một trong 4 vị trí phối trí của Pt(II) là obitan chứa chỉ 1 electron.

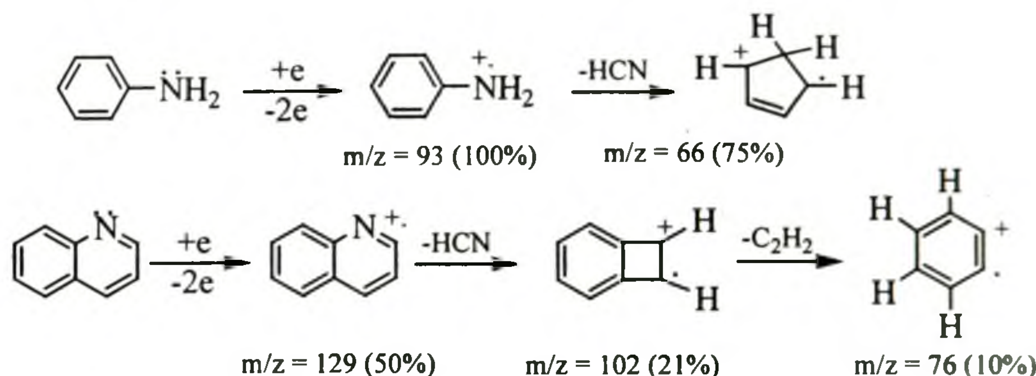
Ở phổ dãy phức *cis*-điclorođiaminplatin(II) còn có một đặc điểm chung nữa là: Hai ion mảnh ứng với 2 amin đều luôn có cường độ lớn và một trong chúng là lớn nhất so với các pic kể từ chúng cho đến pic ion phân tử. Thí dụ như pic với m/z = 93 (của anilin) và m/z =107 (của một vài đồng đẳng của anilin) trên các hình 7.5 - 7.8.

Có thể giải thích sự hình thành chúng như sau. Ở buồng hoá hơi, một phần lớn phức chất bị phân huỷ bởi nhiệt, thí dụ:

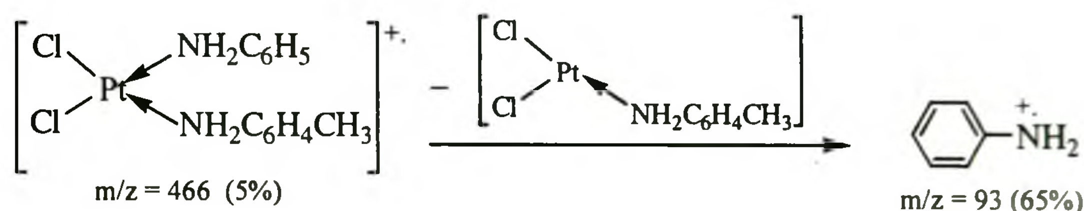


$$cis\text{-}[PtCl_2(C_6H_5NH_2)(C_9H_7N)] \longrightarrow PtCl_2 + C_6H_5NH_2 + C_9H_7N$$

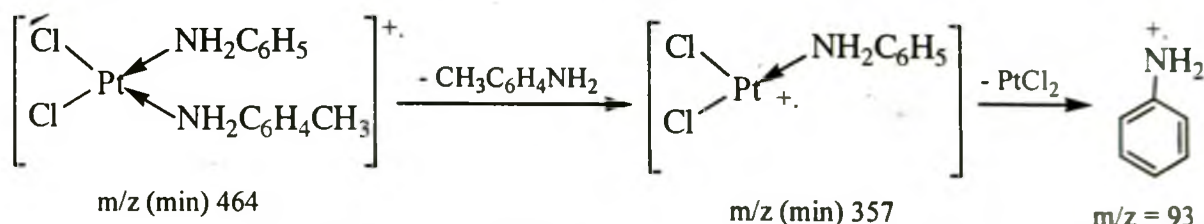
$PtCl_2$ là hợp chất ion rất khó bay hơi, anilin, quinolin và một phần nhỏ phức chất bị hoá hơi chuyển vào pha khí rồi bị va đập bởi chùm electron ở buồng ion hoá. Kết quả là ta có cả ion phân tử của phức chất (như đã phân tích ở trên) và cả ion phân tử của anilin và quinolin. Trên phổ (hình 7.5) ta thấy 2 amin này bị ion hoá và phân mảnh như sau:



Nếu cho rằng các ion phân tử amin là những ion mảnh tách ra từ ion phân tử phức chất thì sẽ phải thừa nhận những sơ đồ phân mảnh mà trong đó có tách ra phức trung hoà của Pt(II) với số phối trí 3, chẳng hạn sự tạo thành ion mảnh $[C_6H_5NH_2]^{+\cdot}$ sẽ là như sau:



hoặc:



Như vậy phổ khối lượng ở các hình 7.5 -7.8 tỏ ra phù hợp với cấu trúc của các phức chất nghiên cứu. Tuy nhiên để thiết lập cấu trúc dãy phức chất *cis*-diamin không thuần, chúng tôi còn phối hợp với các phương pháp khác như phổ UV-Vis, phổ IR và phổ NMR.

7.3.2. Xác định nhiệt thăng hoa

Xác định nhiệt thăng hoa của các chất dựa trên yếu tố là cường độ của các pic trên phổ khối lượng tỉ lệ thuận với áp suất hơi của mẫu ở nguồn ion. Bình chứa mẫu được nối với buồng ion hóa bằng một lỗ rất nhỏ, vì vậy hơi đi vào nguồn ion hóa chỉ là do sự khuếch tán. Nếu bình chứa mẫu được ổn nhiệt và trong đó có một lượng mẫu đủ thì ở đó sẽ có cân bằng rắn - hơi. Nhiệt thăng hoa của chất rắn trong đó có thể xác định được nhờ theo dõi sự biến đổi cường độ của các pic (cường độ này tỉ lệ thuận với áp suất hơi) theo nhiệt độ của mẫu. Một lượng mẫu nhỏ đi vào nguồn ion không làm ảnh hưởng đáng kể đến cân bằng.

Trong những điều kiện như thế đã thu được các kết qủa lí thú về bản chất các hạt ở thể hơi trên bề mặt chất rắn có nhiệt độ nóng chảy cao. Ở thể hơi trên liti clorua thấy có các monome, đime, trime, còn ở lớp hơi trên kali clorua, natri clorua, thấy có các monome và đime. Ở lớp hơi trên Cr_2O_3 người ta thấy có các hạt Cr, CrO_2, O và O_2, ở lớp hơi trên MoO_3 có các tetrame và pentame...

7.4. PHƯƠNG PHÁP PHỔ KHỐI LƯỢNG ION HOÁ Ở ÁP SUẤT KHÍ QUYỂN (API MS)

7.4.1. Sự hoá hơi ion [93, 118]

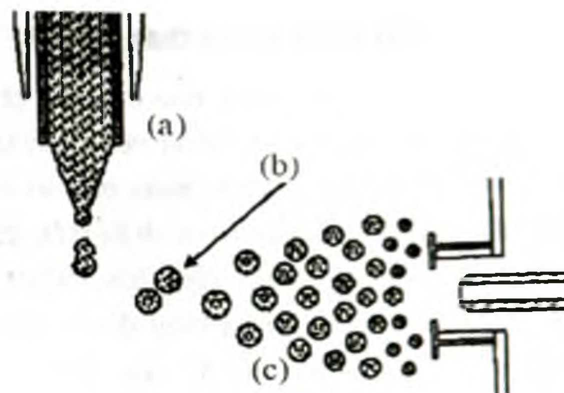
Ở phương pháp EI MS chất được hoá hơi và ion hoá dưới áp suất thấp (10^{-6} mm Hg). Phương pháp đó không áp dụng được cho những chất có phân tử khối lớn, độ phân cực cao hoặc dễ bị phân huỷ bởi nhiệt. Để khắc phục khó khăn đó, người ta đã tìm ra được những cách thức ion hoá phân tử để ghi phổ khối lượng mà không cần phải làm hoá hơi chất nghiên cứu. Quá trình đó được thưc hiện ở áp suất khí quyển, vì vậy được gọi là Atmospheric Pressure Ionization Mass Spectrometry (API MS). Nó gồm các bước sau:

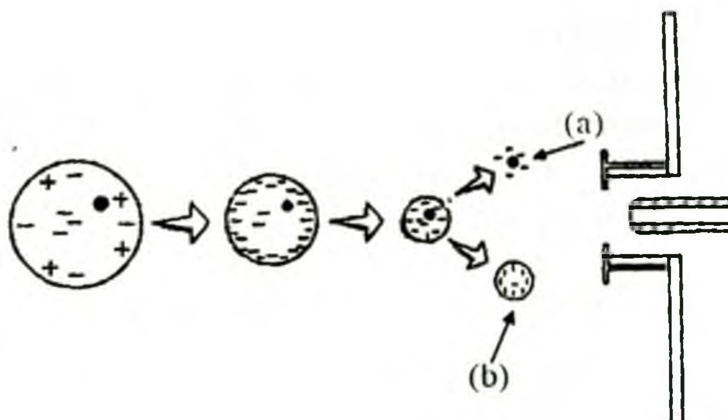
1- Dung dịch mẫu được phun thành những giọt mù nhỏ bé vào một điện trường mạnh để tạo ra những giọt tích điện đường kính cỡ 2 μm mang khoảng 100.000 điện tích (hình 7.9).

2- Dùng luồng khí nitơ nóng làm bốc hơi dung môi. Khi đó các giọt nhỏ lại, mật độ điện tích tăng lên dẫn tới "nổ điện tích hay còn gọi là nổ Culong" tạo thành các giọt tích điện nhỏ hơn, cỡ 50 - 100 nm. Những giọt này chứa khoảng 10 - 20% điện tích nhưng chỉ chiếm 2% khối lượng của giọt sinh ra nó (hình 7.9).

3- Khi lực điện trường trong giọt vượt quá năng lượng solvat hoá thì xảy ra sự desolvat hoá giải phóng các ion vào pha khí tức là hoá hơi ion (ion evaporation, hình 7.10).

Hình 7.9.
Sự tạo thành các giọt mù tích điện:
a- Kim phun;
b- Giọt mù đường kính 2 μm;
c- Khí nóng làm bốc hơi dung môi tạo thành các giọt nhỏ hơn, dẫn tới nổ điện tích.





Hình 7.10. Desolvat hoá các giọt tích điện:
a- ion chuyển vào pha khí; b- phần tích điện còn lại.

7.4.2. Sự tạo thành ion [118]

Trong phương pháp API-MS, để pha mẫu người ta thường dùng dung môi phân cực như metanol, axetonitril... có chứa nước, đôi khi còn cho thêm các ion như Na^+, NH_4^+, PO_4^{3-}. Vì vậy trong dung dịch mẫu và trong các giọt mù đã xảy ra sự ion hoá theo nhiều cách khác nhau, chẳng hạn như phản ứng axit-bazơ:

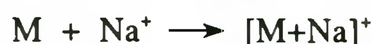


$$R{-}NH_2 + HA \longrightarrow A^- + [R{-}NH_3]^+ \text{ (kí hiệu } [M+H]^+)$$



$$R{-}COOH + B \longrightarrow BH^+ + [R{-}COO]^- \text{ (kí hiệu } [M-H]^-)$$

hoặc kết hợp ion vào phân tử trung hoà:



$$M + Na^+ \longrightarrow [M+Na]^+$$

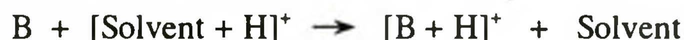


$$M + NH_4^+ \longrightarrow [M+NH_4]^+$$

Đối với phức chất còn xảy ra các phản ứng thường thấy trong dung dịch được xúc tiến bởi nhiệt do khí nitơ nóng đưa vào, như phản ứng thay thế phối tử bởi dung môi hoặc bởi các tiểu phân khác có mặt trong dung dịch, phản ứng thuỷ phân, phản

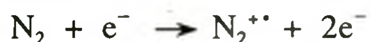
ứng thay thế cầu ngoại, phản ứng tạo phức đa nhân...

Ở pha khí cũng xảy ra các phản ứng tạo thành ion. Người ta gọi đó là sự ion hoá hoá học ở áp suất khí quyển (Atmospheric Pressure Chemical Ionization viết tắt là APCI). APCI bao gồm phản ứng chuyển proton và sự chuyển điện tích. Phản ứng chuyển proton liên quan tới lực axit-bazơ ở pha khí. Những chất có ái lực thấp với proton thường bị mất proton hoặc tạo thành ion cộng hợp, chẳng hạn như $[M+NH_4]^+$. Những chất có ái lực với proton cao hơn so với dung môi thì thường chiếm proton của sản phẩm proton hoá dung môi:



$$B + [Solvent + H]^+ \rightarrow [B + H]^+ + Solvent$$

Sự ion hoá hoá học còn xảy ra nhờ chính khí nitơ đưa vào để làm bốc hơi dung môi và điện trường cao (– 4000 V). Quá trình chuyển điện tích và chuyển proton xảy ra như sau:



$$N_2 + e^- \rightarrow N_2^{+\bullet} + 2e^-$$



$$N_2^{+\bullet} + 2N_2 + e^- \rightarrow N_4^{+\bullet} + N_2$$



$$N_4^{+\bullet} + H_2O \rightarrow H_2O^{+\bullet} + 2N_2$$



$$H_2O^{+\bullet} + H_2O \rightarrow H_3O^+ + HO^\bullet$$



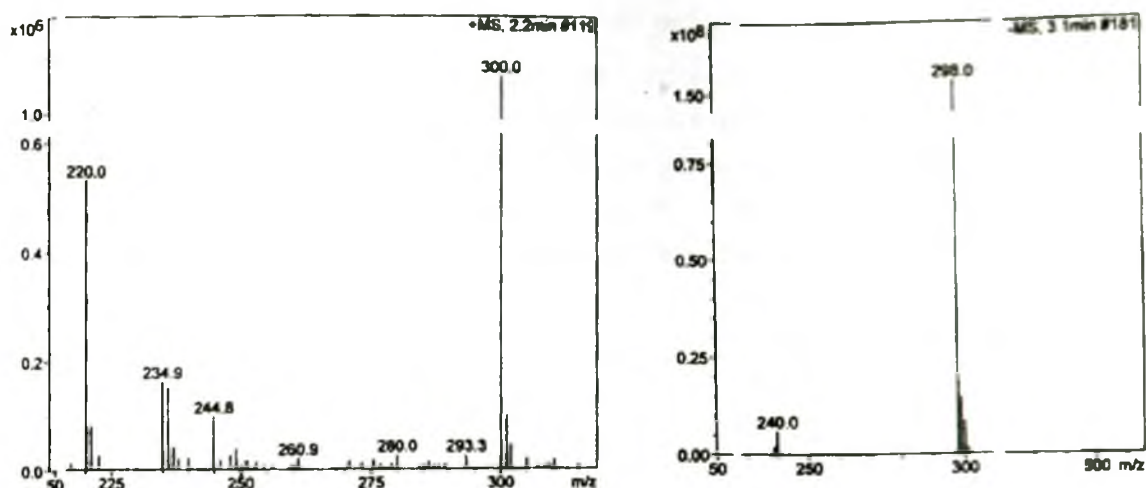
$$M + H_3O^+ \rightarrow [M+H]^+ + H_2O$$

Đối với phức chất còn xảy ra các phản ứng tách nước phối trí, tách phối tử bởi nhiệt (nhiệt do khí nitơ nóng đưa vào), đứt cầu nối...

Do những phản ứng trong dung dịch cũng như ở pha khí, cuối cùng ta thu được các cation và cả các anion với số khối lớn hơn 1 đơn vị (ion $[M+H]^+$), nhỏ hơn 1 đơn vị (ion $[M-H]^-$). Đồng thời cũng thu được các ion lớn hơn nhiều đơn vị khối lượng (do cộng thêm cation như $[M+Na]^+$, $[M+NH_4]^+$, do thế phối tử nhẹ hơn bằng phối tử lớn hơn, do tạo thành phức đa nhân,...) hoặc nhỏ hơn nhiều đơn vị khối lượng (do phản ứng nhiệt phân, phản ứng thay thế phối tử nặng hơn bằng phối tử nhẹ hơn,...). Chính những phản ứng phức tạp trên đã gây khó khăn cho việc phân tích phổ API MS của các phức chất.

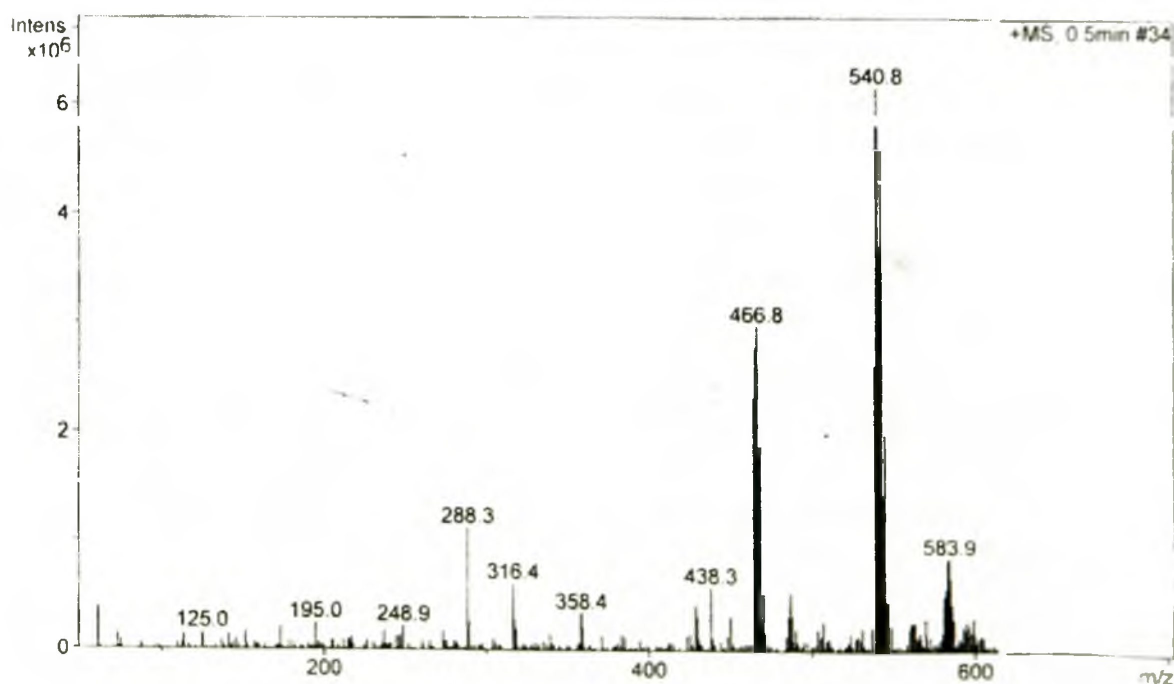
Bằng cách thay đổi trường điện từ, người ta hướng hoặc các ion dương, hoặc các ion âm tới bộ phận phân tách theo giá trị m/z và ghi phổ khối lượng của chúng. Phổ của các ion dương được kí hiệu là +MS, phổ của các ion âm được kí hiệu là –MS. Ở hình 7.11 trình bày phần phổ +MS có chứa pic $[M+H]^+$ và phần phổ –MS có chứa pic $[M-H]^-$ của cùng một chất.

Ở hình 7.11, cả phổ +MS và –MS đều cho thấy hợp chất nghiên cứu có phân tử khối là 299 đvC, tuy nhiên sự phân mảnh của cation $[M+H]^+$ thì khác hẳn sự phân mảnh của anion $[M-H]^-$.



Hình 7.11. Phổ +MS (bên trái) và phổ –MS (bên phải) của cùng một hợp chất.

Trên phổ +MS của $K[PtCl_3(Safrole)]$ (M_{min} = 500, do chúng tôi tổng hợp và nghiên cứu [64]) ở hình 7.12, chúng tôi nhận thấy không những đã tạo ra ion $[M+K]^+$ (cụm chứa pic m/z = 540,8) mà cả ion $[M+2K]^+$ (cụm chứa pic m/z = 583,9). Cần chú ý rằng Pt có 4 đồng vị thấy được, còn biểu hiện của tổ hợp Cl_3 thì cho 4 vạch cách nhau 2 đơn vị m/z (hình 7.3), vì vậy những pic có giá trị m/z khác nhau vài đơn vị trong cùng cụm pic của các ion trên cũng vẫn ứng với các ion có cùng thành phần nguyên tố (nhưng với các đồng vị khác nhau) .



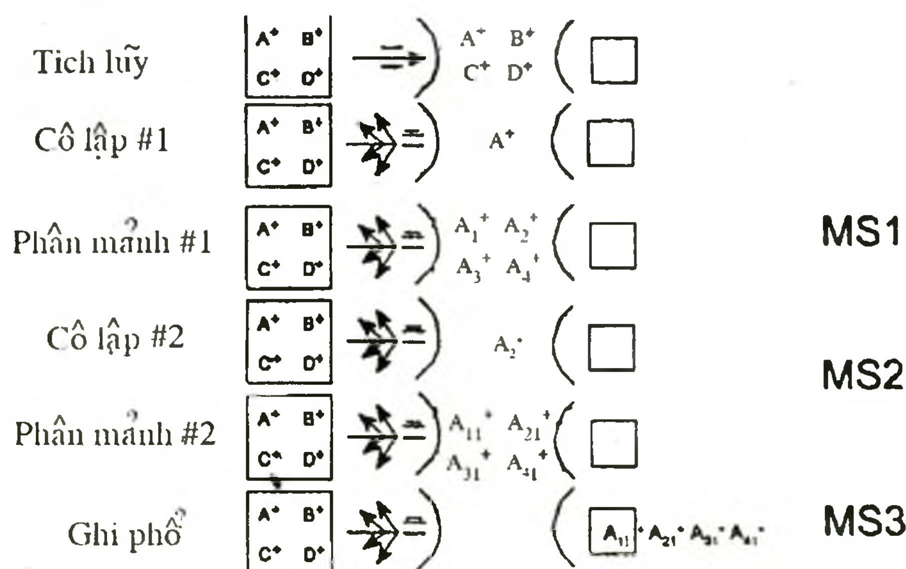
Hình 7.12. Phổ +MS của $K[PtCl_3(Safrole)]$.

7.4.3. Bẫy ion và phương pháp MS^n [118]

Như trên đã thấy, do có nhiều phản ứng ở trong dung dịch cũng như ở pha khí nên API đã tạo ra khá nhiều ion có điện tích và số khối khác nhau và khác hẳn so với phân tử khối của chất đầu. Vấn đề đặt ra là làm thế nào để tách biệt và ghi được phổ của một ion cần theo dõi cùng với sự phân mảnh của nó.

Người ta giải quyết vấn đề đó nhờ một bộ phận gọi là bẫy ion. Ở bẫy ion, bằng cách thay đổi điện áp, tần số sóng radio và đưa thêm khí He vào, người ta tích luỹ và cô lập được ion quan tâm rồi phân mảnh chúng nhờ điện thế bổ sung và nhờ sự va chạm với He. Ion quan tâm và các ion mảnh sinh ra từ nó được chuyển sang detector để ghi phổ.

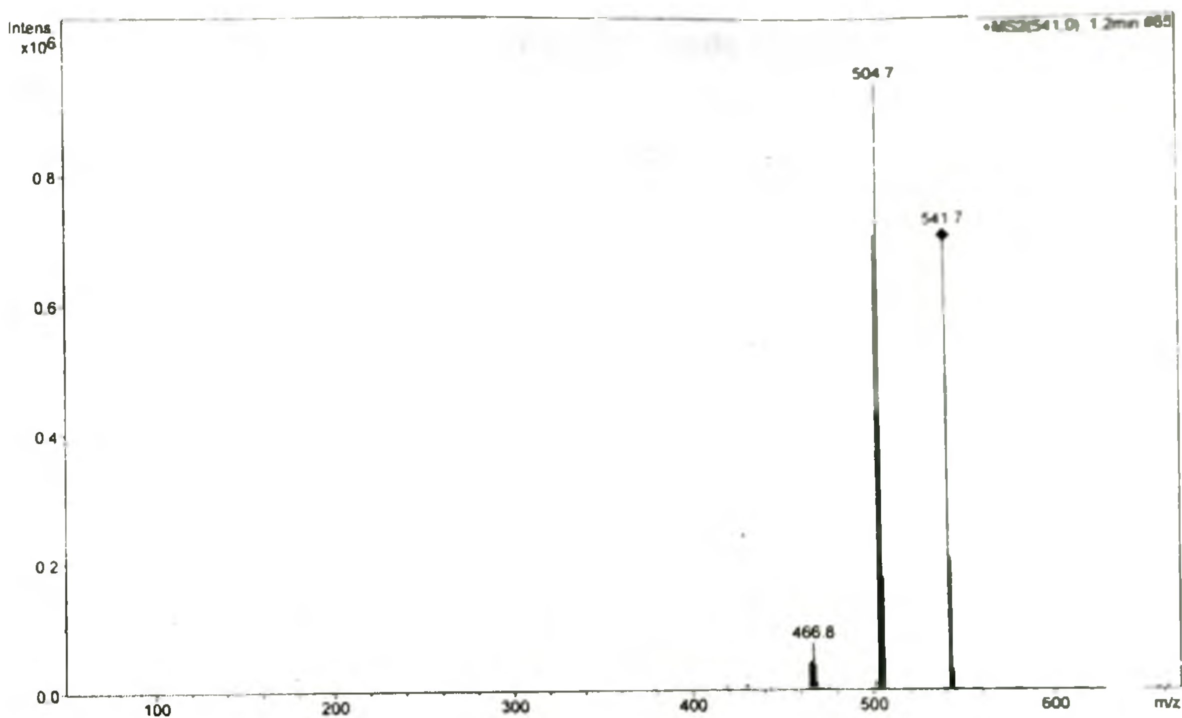
Nhờ sử dụng bẫy ion người ta đã ghi được các phổ MS^n với n là số lần cô lập cộng số lần phân mảnh trừ đi 1, như chỉ ra ở hình 7.13.



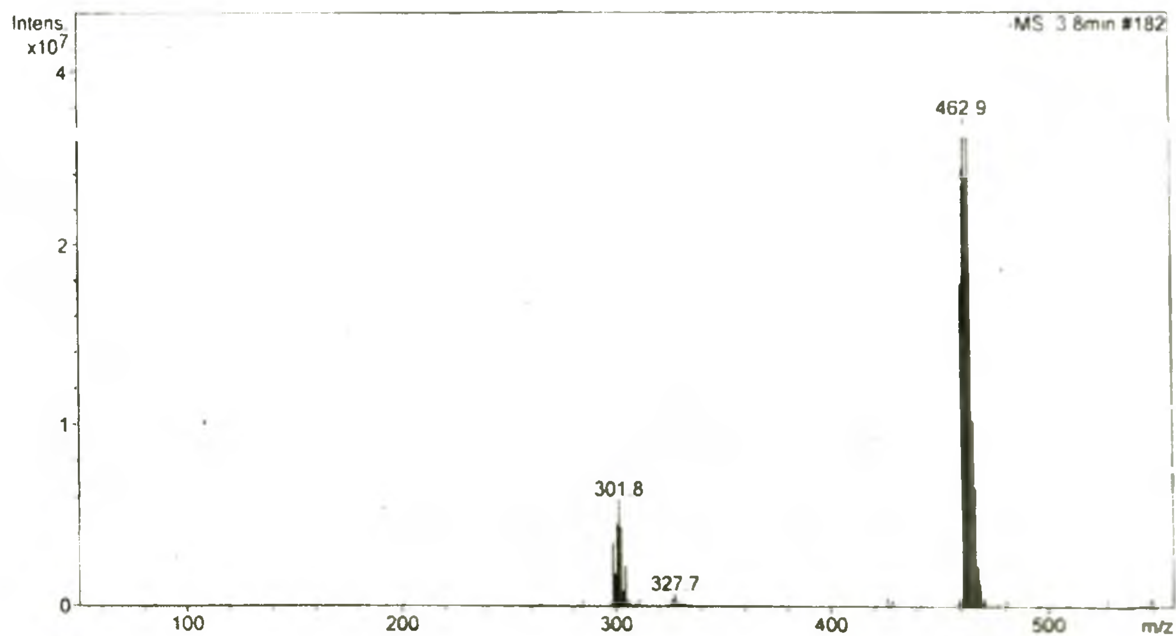
Hình 7.13. Sơ đồ biểu diễn quá trình thu phổ MS^3 (thường viết là MS3).

Thí dụ: phân mảnh các ion tạo ra từ K[$PtCl_3$(Safrole)], cô lập ion m/z = 541,7 (ion [K_2PtCl_3(Safrole)]$^+$), phân mảnh nó rồi ghi phổ thì thu được phổ MS2 như trình bày ở hình 7.14.

Phổ của K[$PtCl_3$(Safrole)] ở hình 7.12 rất phức tạp nên khó phân tích. Trái lại phổ ở hình 7.14 tương đối đơn giản. Căn cứ vào sự chênh lệch về khối lượng, có thể cho rằng ion [K_2PtCl_3(Safrole)]$^+$ phân mảnh bằng cách tách lần lượt 2 nguyên tử K hoặc tách phân tử KCl. Phổ –MS của K[$PtCl_3$(Safrole)] (M_{min} = 500) được trình bày ở hình 7.15.



Hình 7.14. Phổ +MS2 của K[$PtCl_3$(Safrole)] .



Hình 7.15. Phổ –MS của K[$PtCl_3$(Safrole)].

Cụm pic chứa ion với m/z = 462,9 là tương ứng với ion $[PtCl_3(Safrole)]^-$ (M_{min} = 461).

Từ phổ ở hình 7.15 ta có thể viết được sơ đồ ion hoá và phân mảnh của $K[PtCl_3(Safrole)]$ như sau:

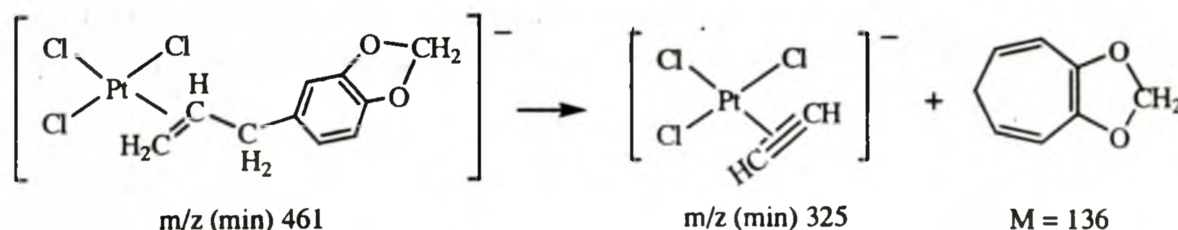


$$K[PtCl_3(Safrole)] \longrightarrow K^+ + [PtCl_3(Safrole)]^- \quad m/z\ (min) = 461$$

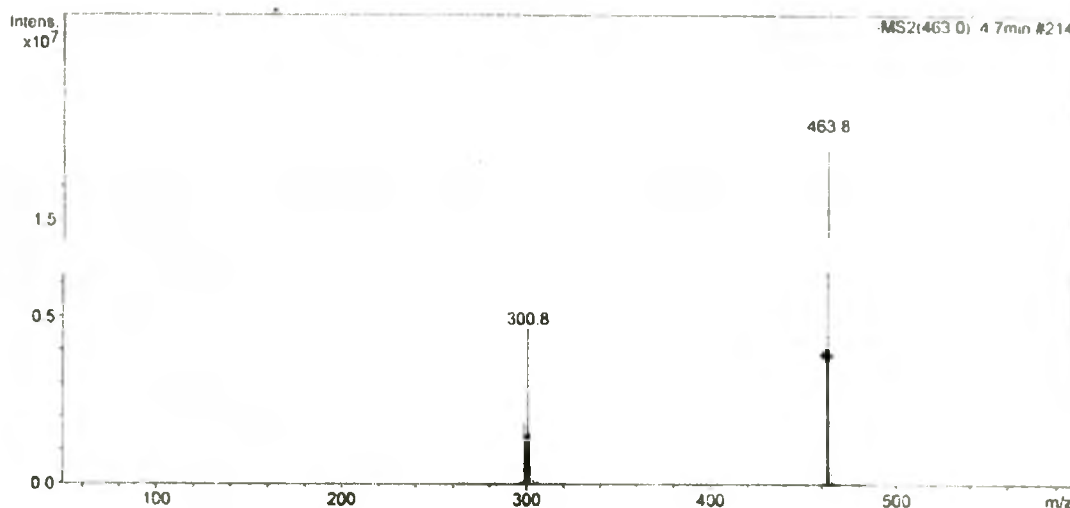


$$[PtCl_3(Safrole)]^- \longrightarrow Safrole\ (C_{10}H_{10}O_2,\ M = 162) + [PtCl_3]^- \quad m/z\ (min) = 299)$$

Pic với cường độ yếu ở 327,7 có lẽ là do phản ứng sau:



Phổ –MS2 trình bày ở hình 7.16 là phổ thu được bằng cách cô lập ion m/z = 463,0 (pic đánh dấu trên hình, cạnh pic 463,8) và phân mảnh nó.



Hình 7.16. Phổ –MS2: cô lập và phân mảnh ion m/z = 463,0.

Từ pic m/z = 463,0 tới pic m/z = 300,8 rõ ràng là tương ứng với sự mất phân tử safrole ($C_{10}H_{10}O_2$, M = 162,19 đv C).

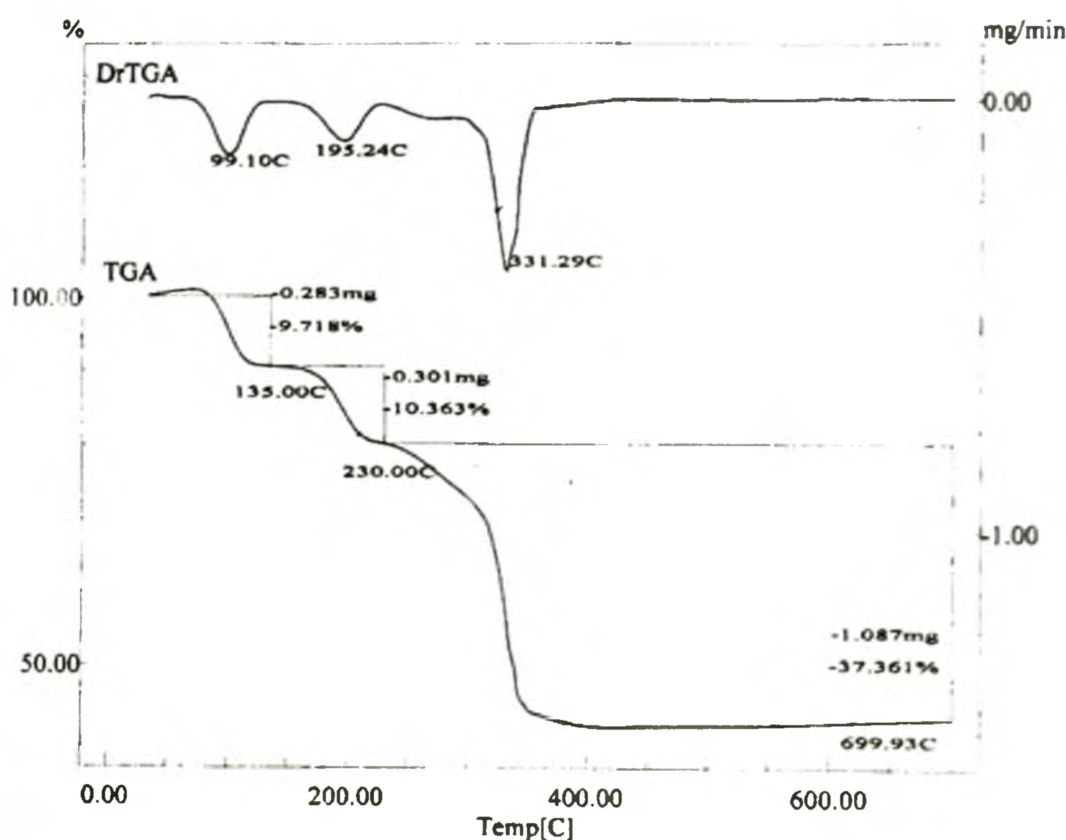
Các thí dụ trên đây không những cho ta hiểu thế nào là phổ MS^n, mà còn cho ta biết cách phân tích chúng để khai thác thông tin về phân tử khối và thành phần của phức chất. Cần chú ý rằng: xác định phân tử khối là cách tốt nhất để nhận ra một phức chất là đơn nhân hay là đa nhân loại oligome (xem mục 7.4.4).

7.4.4. Phối hợp các phương pháp phổ xác định cấu trúc phức chất

Ở các chương trước rải rác đã dẫn ra các ví dụ phối hợp các phương pháp phổ electron, phổ hồng ngoại, phổ cộng hưởng từ hạt nhân nghiên cứu cấu trúc phức chất. Trong mục này, sẽ trình bày một vài ví dụ có sử dụng cả phổ khối lượng nhằm minh hoạ cho việc xác định cấu trúc hợp chất phức chất.

a. Xác định cấu trúc phức niken xitrat

Khi cho $NiCl_2$ tác dụng với axit xitric lấy dư (công thức cấu tạo xem ở mục 4.4.2), khống chế pH = 5 - 7 bằng dung dịch KOH, chúng tôi thu được một chất kết tinh, kí hiệu NiCit [105]. Giản đồ phân tích nhiệt của NiCit (hình 7.17) cho thấy sự mất nước kết tinh (9,72%) xảy ra ở khoảng 99°C và sự mất nước phối trí (10,36%) xảy ra ở khoảng 195°C.

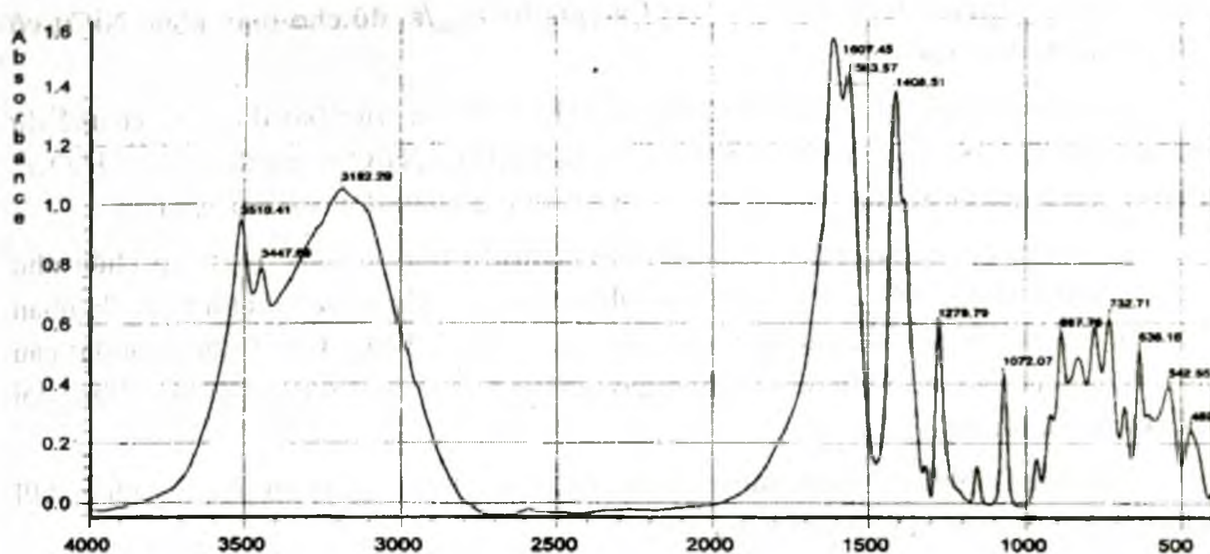


Hình 7.17. Giản đồ phân tích nhiệt của phức NiCit.

Phổ IR của NiCit (đo ở dạng viên nén với KBr) được giới thiệu ở hình 7.18.

Vân hấp thụ mạnh và tù ở 3182 cm^{-1} chứng tỏ sự có mặt của H_2O phối trí và kết tinh, hai vân nhọn ở 3519 và 3448 cm^{-1} nhắc nhở tới nhóm OH ancol của gốc xitrat. Sự vắng mặt vân mạnh ở ~ 1700 cm^{-1} và sự xuất hiện các vân mạnh ở 1607,

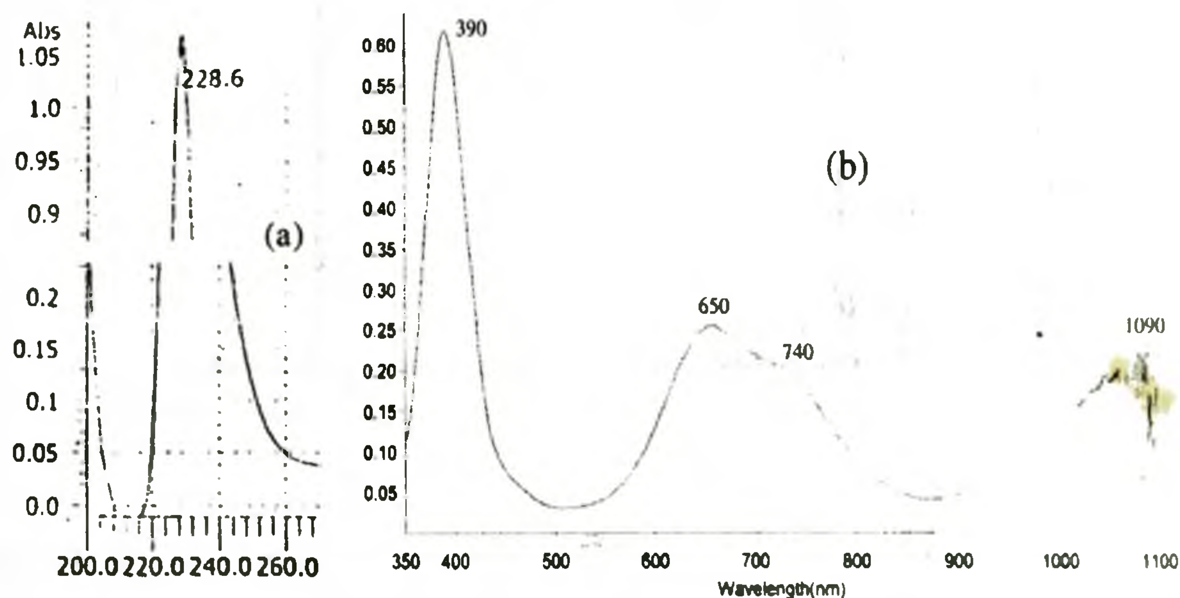
1563, 1408 cm^{-1} chứng tỏ cả 3 nhóm –COOH của axit xitric đã chuyển thành 3 nhóm COO^- (xem bảng 5.11).



Hình 7.18. Phổ IR của NiCit.

Phối hợp các kết quả nêu trên với kết quả phân tích nguyên tố (K, Ni, C, H) chúng tôi xác định được thành phần của NiCit là $KNi(C_6H_5O_7)(H_2O)_2.2H_2O$.

Để xét đoán cấu trúc của phức NiCit, chúng tôi đã ghi phổ electron của nó (hình 7.19).



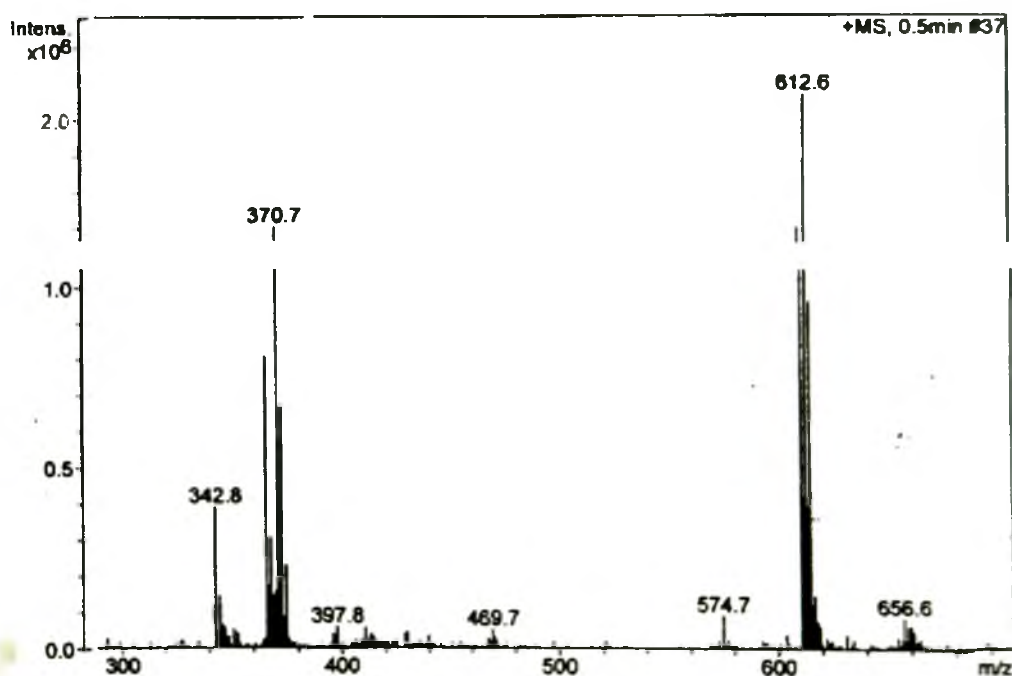
Hình 7.19. Phổ electron của NiCit:
a- vùng tử ngoại; b- vùng khả kiến - hồng ngoại gần.

Vân phổ tử ngoại với λ_{max} 229 nm (hình 7.19a) có ε = 3,1 rõ ràng có nguồn gốc từ sự chuyển điện tích từ phối tử tới Ni(II) (phổ chuyển điện tích loại L → M). Ba vân hấp thụ ở vùng khả kiến-hồng ngoại gần lần lượt là: 390 nm/ε = 23,3; 650 nm/ε = 9,6 (vai phổ ở 740 nm); 1090 nm/ε = 8,1. Các giá trị λ_{max}/ε đó cho thấy phức NiCit có cấu hình bát diện (xem mục 4.3.3.i).

Với thành phần $KNi(C_6H_5O_7)(H_2O)_2.2H_2O$ và cấu trúc bát diện, ta có thể dự đoán rằng phức NiCit có cấu tạo $K[Ni(C_6H_5O_7)(H_2O)_2].2H_2O$ trong đó gốc $(C_6H_5O_7)^{3-}$ chiếm 4 vị trí phối trí của Ni(II), 2 vị trí còn lại do 2 phân tử nước đảm nhiệm.

Nghiên cứu sự tạo phức của kim loại chuyển tiếp với các axit tạp chức như tactric, xitric [103, 108, 109], chúng tôi nhận thấy đôi khi có tạo thành phức đa nhân với cầu nối là các gốc tactrat và xitrat (xem mục 4.4.2, bảng 4.8). Chúng tôi đặt câu hỏi "liệu phức NiCit có thể là đa nhân hay không?". Để trả lời câu hỏi đó, chúng tôi đã ghi phổ khối lượng của nó.

Nhận thấy NiCit là phức điện ly, khó bay hơi, chúng tôi chọn phương pháp API MS. Hình 7.20 dẫn ra phổ +MS của NiCit.

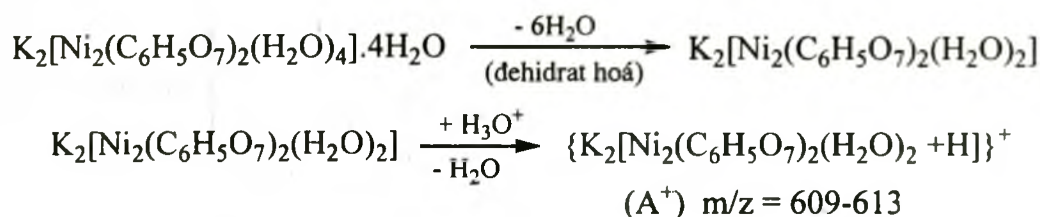


Hình 7.20. Phổ +MS của phức chất NiCit.

Như đã biết, trong phương pháp API MS, ion được chuyển vào pha khí là do sự desolvat hoá, vì vậy nước kết tinh sẽ không có trong thành phần của các ion phức khi đo phổ. Do đó với công thức giả định $K[Ni(C_6H_5O_7)(H_2O)_2].2H_2O$, ở phổ +MS, ta chỉ quan tâm tới ion $\{K[Ni(C_6H_5O_7)(H_2O)_2] + H\}^+$ (kí hiệu là G^+). Vì hàm lượng tự nhiên

của ^{58}Ni là 67,88%, của ^{60}Ni là 26,23% nên m/z(min) của G^+ là 323, m/z(max) của nó là 325. Trên phổ +MS (hình 7.20) hầu như không có pic nào ứng với 2 giá trị đó. Pic với cường độ lớn nhất có m/z = 612,6; pic với cường độ thứ hai ở cách pic thứ nhất một pic, nó có m/z = 610,6. Hai giá trị đó có thể coi là gấp đôi giá trị m/z của G^+ trừ đi 2 phân tử nước và $1H^+$, tức là chúng ứng với ion có thành phần $\{K_2[Ni_2(C_6H_5O_7)_2(H_2O)_2]+H\}^+$ (kí hiệu là A^+) với m/z(min) = 609; m/z(max) = 613.

Như vậy có thể cho rằng phức NiCit là phức 2 nhân có thành phần gấp đôi so với dự kiến ban đầu, tức là có công thức là: $K_2[Ni_2(C_6H_5O_7)_2(H_2O)_4].4\,H_2O$. Ta có thể biểu diễn sự biến đổi của nó trong điều kiện API MS như sau:

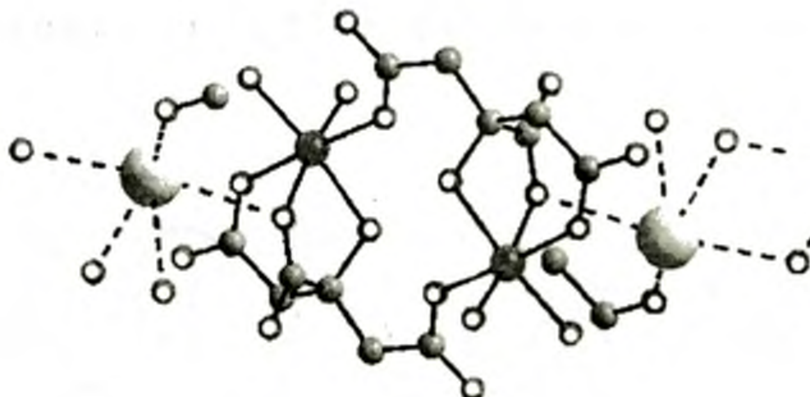


$$K_2[Ni_2(C_6H_5O_7)_2(H_2O)_4].4H_2O \xrightarrow[\text{(dehidrat hoá)}]{-6H_2O} K_2[Ni_2(C_6H_5O_7)_2(H_2O)_2]$$

$$K_2[Ni_2(C_6H_5O_7)_2(H_2O)_2] \xrightarrow[-H_2O]{+H_3O^+} \{K_2[Ni_2(C_6H_5O_7)_2(H_2O)_2+H]\}^+$$

$$(A^+)\ m/z = 609\text{-}613$$

Để khẳng định giả thiết trên, chúng tôi đã ghi phổ nhiễu xạ tia X đối với tinh thể NiCit và đã thu được mô hình cấu trúc của nó như ở hình 7.21.



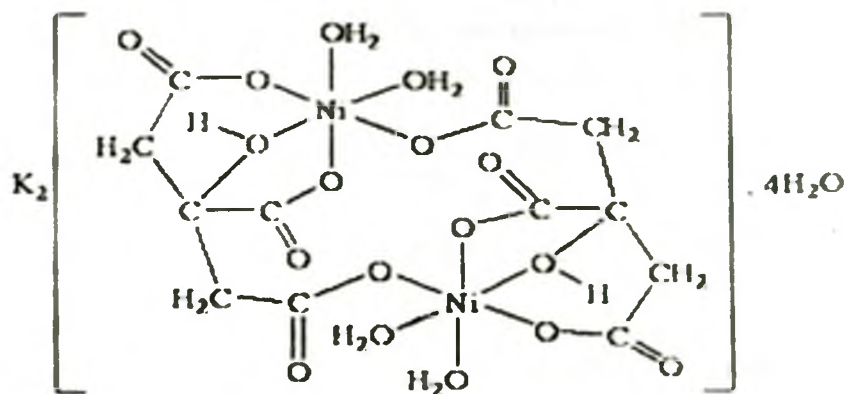
Hình 7.21. Cấu trúc của phức chất NiCit theo kết quả nhiễu xạ tia X.
K: hình cầu lớn nhất, Ni: hình cầu lớn thứ hai, C: hình cầu nhỏ, đen,
O: hình cầu rỗng. Không vẽ các nguyên tử H.

Từ mô hình ở hình 7.21 ta rút ra công thức cấu trúc của phức NiCit như trình bày ở hình 7.22a.

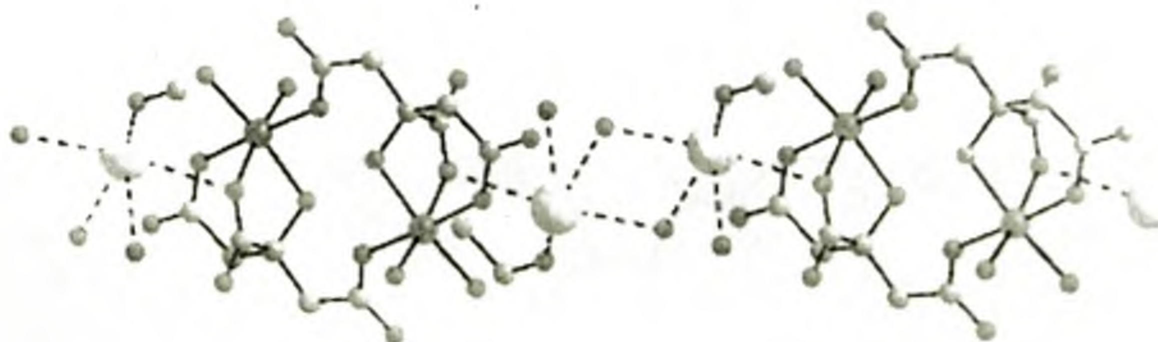
Như vậy, nhờ phương pháp phổ MS mà chúng tôi thấy rằng phức NiCit có công thức phân tử gấp 2 lần công thức dự kiến ban đầu: $(KNi(C_6H_5O_7)(H_2O)_2.2H_2O)_2$.

Phối hợp với phương pháp nhiễu xạ tia X đã xác định rằng phức chất NiCit mà chúng tôi tổng hợp là một phức 2 nhân, trong đó 2 nguyên tử Ni đều có hình phối trí bát diện. Mỗi gốc xitrat dùng 2 nhóm $-COO^-$, 1 nhóm -OH ancol phối trí với nguyên

tử Ni này và dùng nhóm -COO⁻ còn lại phối trí với nguyên tử Ni kia tạo ra cầu nối giữa chúng, 4 vị trí phối trí còn lại do 4 phân tử nước đảm nhiệm. Hai ion K^+ được solvat hoá bởi 4 phân tử nước kết tinh và các nguyên tử oxi thuộc nhóm cacboxylat của các phân tử phức bên cạnh. Mỗi phân tử nước kết tinh tương tác với 2 ion K^+ làm thành cầu nối giữa các phân tử phức chất. Tất cả tạo ra cấu trúc tuần hoàn trong mạng tinh thể như thấy ở hình 7.22b.



Hình 7.22a. Công thức cấu trúc của phức $K_2[Ni_2(C_6H_5O_7)_2(H_2O)_4].4\ H_2O$.



Hình 7.22b. Cấu trúc phức $K_2[Ni_2(C_6H_5O_7)_2(H_2O)_4].4\ H_2O$ theo kết quả nhiễu xạ tia X.

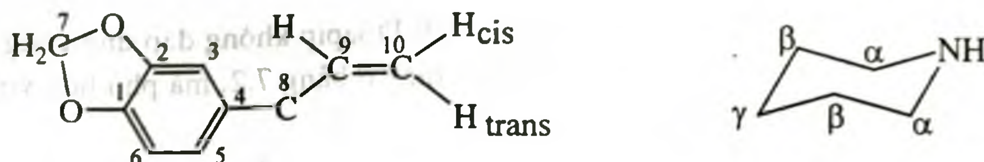
b. Xác định cấu trúc sản phẩm phản ứng của K[PtCl₃(Safrole)] với piperiđin

Khi cho $K[PtCl_3(Safrole)]$ (xem công thức ở mục 7.4.3) tác dụng với amin, theo quy tắc ảnh hưởng *trans* phản ứng xảy ra như sau:



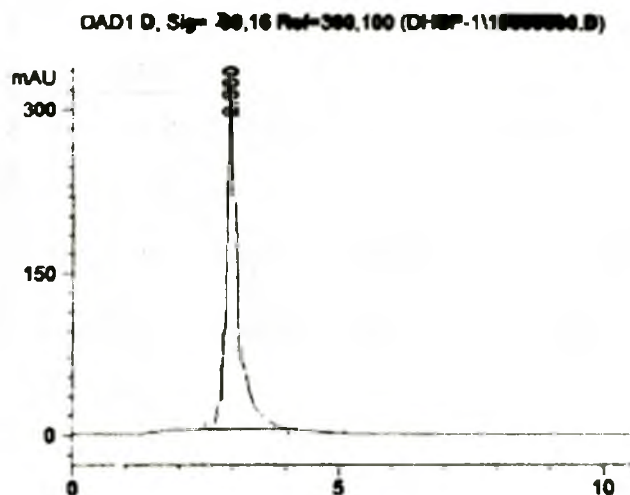
$$K[PtCl_3(Safrole)] + Am \rightarrow trans\text{-}[PtCl_2(Safrole)(Am)] + KCl$$

Với Am là các amin thơm, béo, dị vòng khác nhau, chúng tôi đã thu được dãy phức chất *trans*-$[PtCl_2(Safrole)(Am)]$, [116]. Nhưng với amin là piperiđin (xiclo-$C_5H_{10}NH$, công thức cấu tạo ở hình 7.23, cấu dạng ở hình 6.29 mục 6.5.2) thì hiệu suất phản ứng rất thấp.

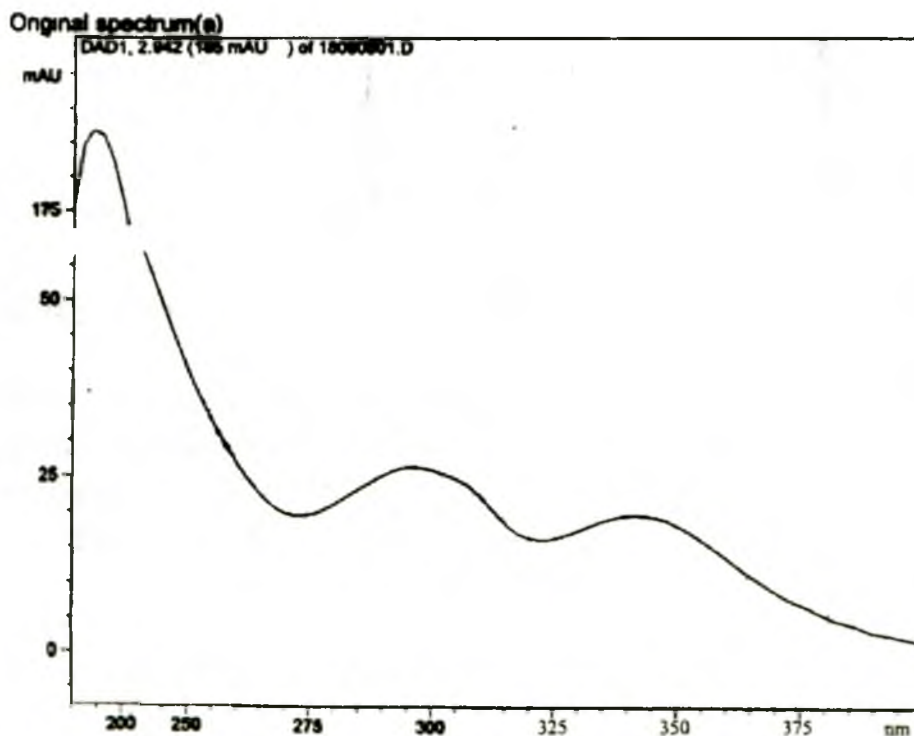


Hình 7.23. Công thức cấu tạo của safrole và piperiđin.

Sản phẩm sau khi kết tinh lại được kí hiệu là PtSapip. Phương pháp LC-UV cho thấy PtSapip là một chất sạch (hình 7.24a).



Hình 7.24a. LC-UV của phức PtSapip.



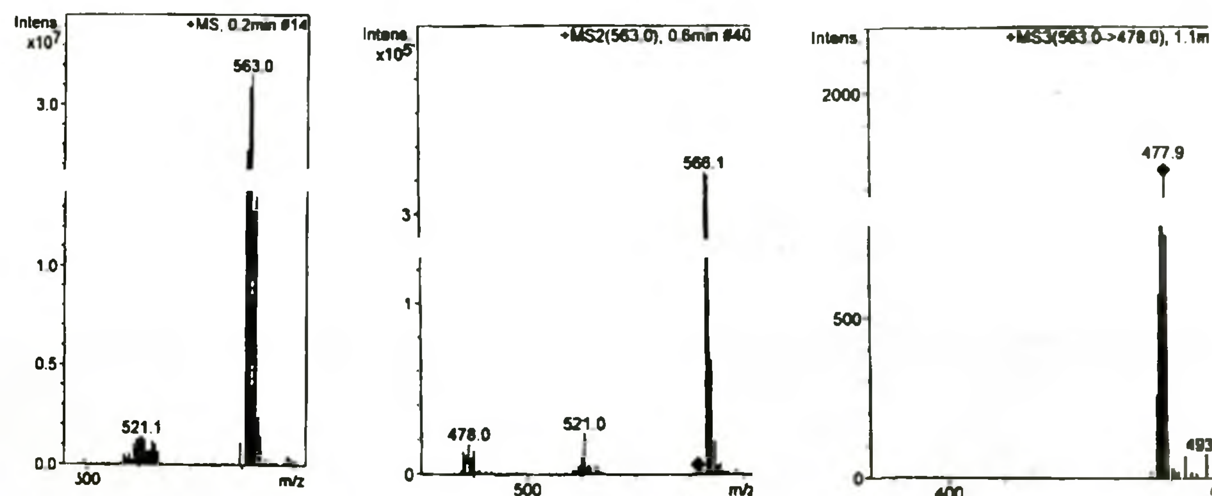
Hình 7.24b. Phổ UV tương ứng với pic 2,96 phút ở hình 7.24a.

Kết quả phân tích nguyên tố phức chất PtSapip không đáp ứng công thức mong đợi $[PtCl_2(C_{10}H_{10}O_2)(C_5H_{10}NH)]$, (D), như thấy ở bảng 7.2. mà phù hợp với công thức $[PtCl(C_{10}H_9O_2)(C_5H_{10}NH)]$ (E).

Bảng 7.2. Kết quả phân tích nguyên tố sản phẩm PtSapip

Công thức, (kí hiệu), phân tử khối	Hàm lượng nguyên tố, %, (tìm/tính)			
	Pt	C	H	N
$[PtCl_2(C_{10}H_{10}O_2)(C_5H_{10}NH)]$, (D), M = 513	40,55 / 38,01	38,1 / 35,09	4,4 / 4,09	3,2 / 2,73
$[PtCl(C_{10}H_9O_2)(C_5H_{10}NH)]$, (E), M = 477,5	40,55 / 40,92	38,1 / 37,77	4,4 / 4,20	3,2 / 2,94

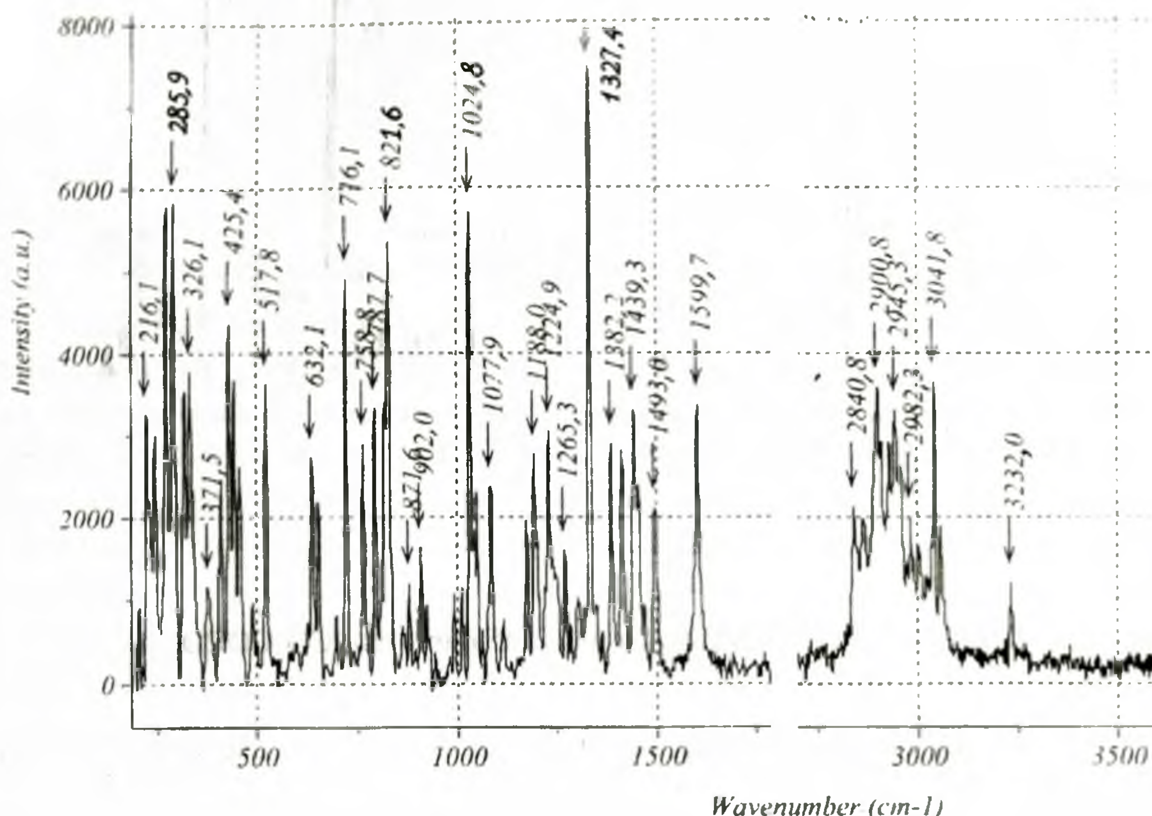
Chúng tôi đã ghi phổ API MS của phức PtSapip (hình 7.25).



Hình 7.25. Phổ API MS của phức PtSapip (từ trái sang phải: +MS, +MS2, +MS3).

Ở phổ +MS không thấy sự có mặt của ion $[M+H]^+$ (m/z min = 476). Cụm pic ion có cường độ lớn nhất ứng với m/z khoảng 563. Như ở mục 7.4.2 đã thấy, sự ion hoá phức chất có thể xảy ra theo nhiều cách khác nhau. Vì vậy chúng tôi cho rằng ion với m/z khoảng 563 được tạo thành do phân tử phức PtSapip cộng với ion $[C_5H_{10}NH_2]^+$ (giống như cộng với ion ammoni). Có thể ghi công thức của ion này là $[PtSapip + C_5H_{10}NH_2]^+$. Phổ +MS2 cho thấy ion $[PtSapip + C_5H_{10}NH_2]^+$ bị tách phân tử piperidin ($C_5H_{10}NH$) tạo ra ion $[PtSapip + H]^+$ (m/z min = 476). Ion này thể hiện bởi cụm pic có cường độ lớn nhất trên phổ +MS3 ở hình 7.25.

Phổ Raman của PtSapip được dẫn ra ở hình 7.26.

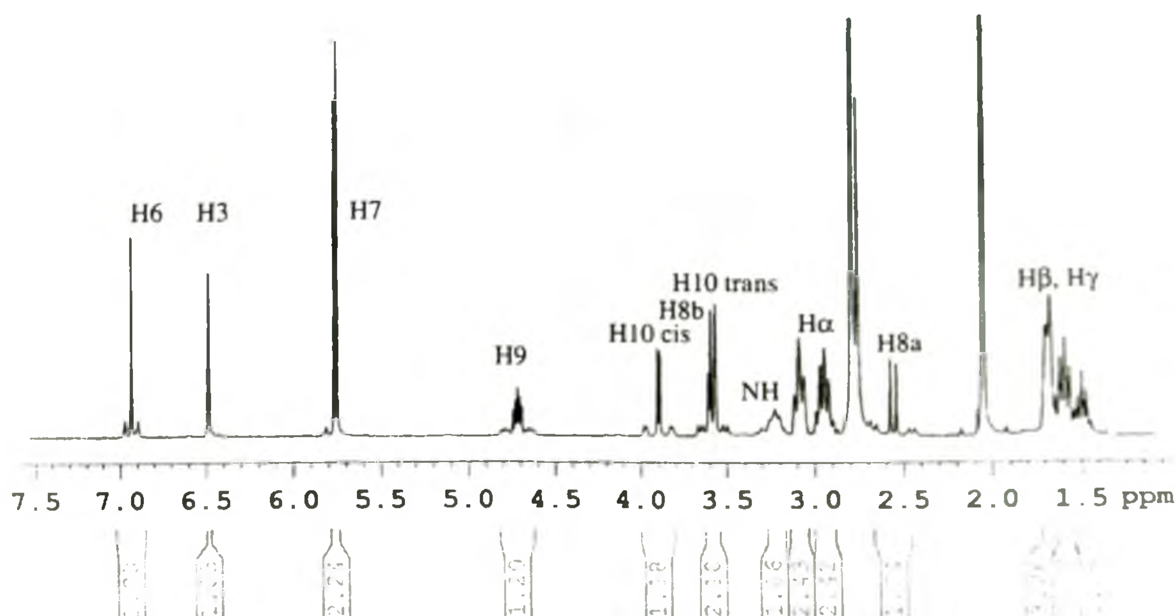


Hình 7.26. Phổ Raman của phức PtSapip.

Các vân hấp thụ đặc trưng trên phổ được quy kết dựa vào các bảng dữ liệu ở chương 5 như sau:

Số sóng, cm^{-1}	3232	3042	2945, 2901, 2841	1600, 1493	425	326	216
Dao động	ν_{NH}	ν_{CH} thơm	ν_{no}	$\nu_{C=C}$	ν_{PtN}	ν_{PtCl}	δ_{NPtCl}
Theo bảng	5.23	5.23	5.23	5.23	5.24	5.24	5.24

Như vậy trên phổ Raman của phức chất PtSapip có các vân đặc trưng cho sự có mặt của các phối tử safrole, piperiđin và cloro. Phổ UV của PtSapip (hình 7.24) khá giống với phổ của các phức tương tự của Pt(II) (xem hình 4.26, 4.27). Trên cơ sở đó chúng tôi dự kiến công thức cấu tạo của PtSapip là $[PtCl(C_{10}H_9O_2)(C_5H_{10}NH)]$ (kí hiệu E), công thức này phù hợp với kết quả phân tích nguyên tố (xem bảng 7.2) và phổ khối lượng (hình 7.25).



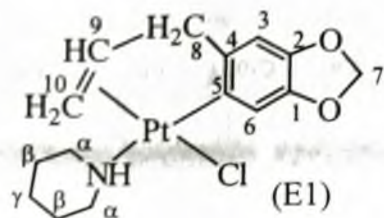
***Hình** 7.27*. Phổ ^{1}H NMR của phức PtSapip trong CD_3COCD_3.

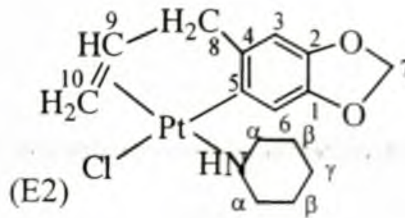
Phổ ^{1}H NMR của phức PtSapip được trình bày ở hình 7.27, các số chỉ vị trí ghi ở hình 7.23.

Các vân cộng hưởng NH, Hα, Hβ, Hγ ở hình 7.27 hoàn toàn tương tự về hình dạng (sự tách vân phổ do tương tác spin-spin) như các vân tương ứng của piperiđin phối trí với Pt ở dãy phức chất *cis*-[$PtCl_2$(Piperiđin)(Amin)] đã phân tích ở hình 6.30, mục 6.5.2a. Điều đó cho thấy ở phức PtSapip, piperiđin cũng ở cấu dạng ghế và phối trí với Pt bằng liên kết axial (xem hình 6.29).

Các vân cộng hưởng của H8a, H8b, H9, H10-*cis* và H10-*trans* có hình dạng và độ chuyển dịch hoá học tương tự như các vân tương ứng của metyleugenol phối trí với Pt ở dãy phức *trans*-[$PtCl_2$(Meug)(Amin)] đã phân tích ở hình 6.37, mục 6.6.2b. Điều đó cho thấy ở phức PtSapip, safrole cũng phối trí với Pt ở liên kết đôi của nhóm anlyl (xem hình 6.34).

Bình thường thì safrole có 3 proton thơm. Điều bất thường là trên phổ ở hình 7.27 chỉ thấy có 2 proton thơm. Hơn thế vân cộng hưởng của proton H6 có dạng 1 tín hiệu trung tâm kèm 2 tín hiệu vệ tinh cách nhau ~40 Hz. Hình dạng và giá trị hằng số tách đó chứng tỏ Pt ở cách H6 đúng 3 liên kết. Hai tín hiệu của 2 proton thơm đều là vân đơn chứng tỏ chúng ở vị trí *para* của nhau (tức vị trí 3 và 6 trên công thức ở hình 7.23). Dựa trên những phân tích trên đây, chúng tôi cho rằng phức PtSapip có thể nhận 1 trong 2 công thức cấu tạo, E1 hoặc E2, như dưới đây:





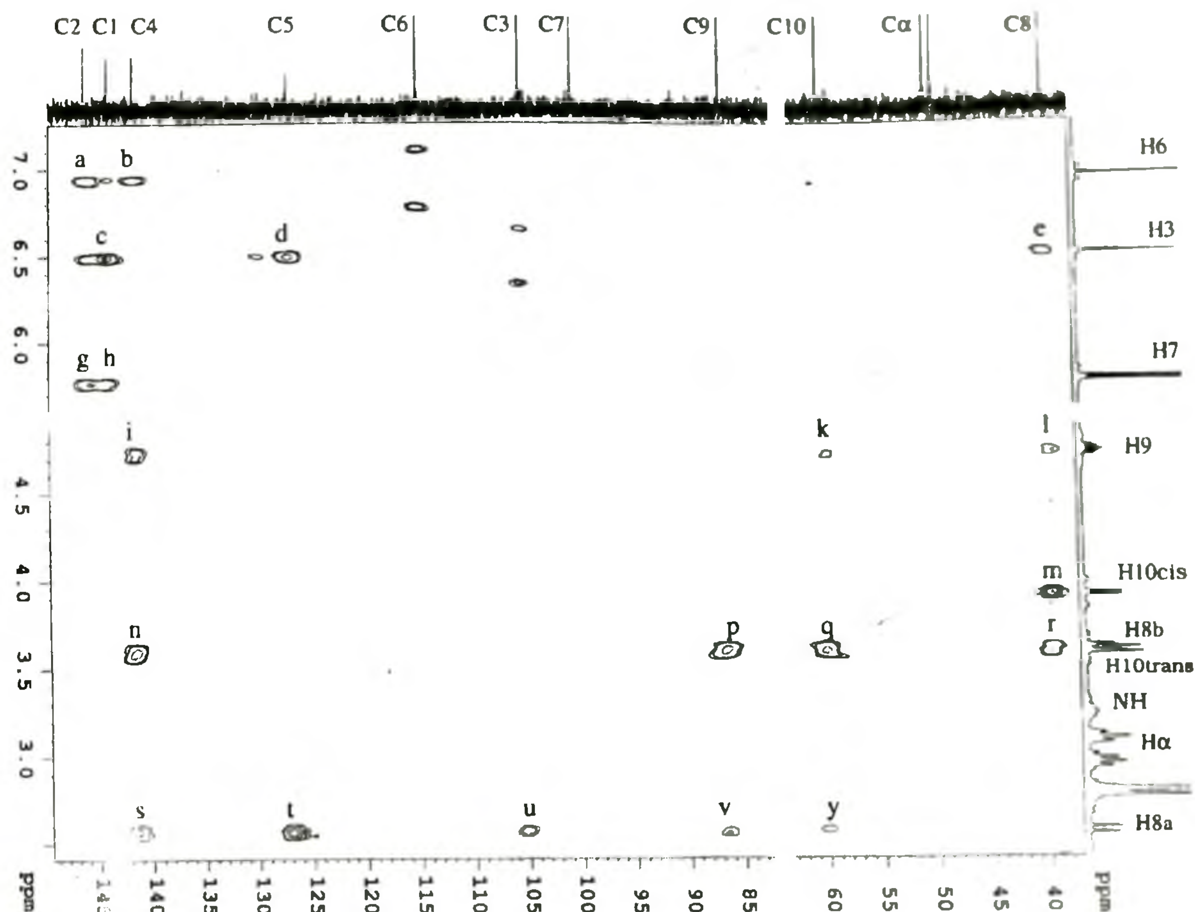
Để khẳng định điều đó, chúng tôi đã ghi phổ HMBC của PtSapip (hình 7.28).

Các tương tác giữa H và C qua 3 liên kết trong công thức E1 và E2 đều được thể hiện bởi các pic giao trên phổ HMBC ở hình 7.28. Đối với safrole phối trí thì C8 có độ cdhh nhỏ nhất, H7 do ở xa nguyên tử cho nên độ cdhh không thay đổi nhiều so với ở các phức chất khác. Vì vậy tín hiệu của H7 và C8 có thể dùng làm căn cứ xác định các tín hiệu khác. Thí dụ: Hai vân giao *g* và *h* của H7 cho biết 2 tín hiệu ở 146,21 và 141,52 ppm là của C1 và C2 nhưng chưa rõ đâu là C1, đâu là C2. Vân đơn ở 6,49 ppm có 3 pic giao (*c*, *d*, *e*) trong đó có pic giao *e* với C8 ở 39,55 ppm, điều đó cho thấy vân đơn ở 6,49 ppm là của H3, tín hiệu ở 144,0 ppm là của C1, tín hiệu ở 126,79 ppm là của C5; Vân đơn với 2 tín hiệu vệ tinh ở 6,93 ppm có 2 pic giao (*a*, *b*) chính là của H6 và do đó suy ra tín hiệu ở 146,21 là của C2, tín hiệu ở 141,22 là của C4. Vân bội với 2 tín hiệu vệ tinh ở 4,75 ppm là đặc trưng cho H9, vì vậy các pic giao *i*, *k*, *l* của nó chỉ ra các tín hiệu của C4, C10 và C8b tương ứng. Các pic giao *n*, *p*, *q* chỉ ra tín hiệu của C4, C9 và C10. Hai pic giao *m* và *r* phù hợp với tương tác giữa H10 *cis* và H10 *trans* với C8. Các pic giao *s*, *t*, *u*, *v* và *y* khẳng định vân đôi ở 2,56 ppm là thuộc H8a. Tín hiệu của C7 không có pic giao nào là phù hợp với vị trí của nó. Như vậy đến đây thì phổ HMBC phù hợp với cả 2 cấu trúc E1 và E2.

Điều bất thường trên phổ ^{13}C NMR của PtSapip (mà một phần của phổ đó được trình bày ở trục nằm ngang trên hình 7.28) là có 2 tín hiệu của Cα và 2 tín hiệu của Cβ. Có thể cho rằng sự chắn bất đẳng hướng của liên kết C=C olephin (ở cấu trúc E1) hoặc của nhân benzen (ở cấu trúc E2) đã làm cho 2 vị trí α cũng như 2 vị trí β của piperiđin trở nên không tương đương.

Để lựa chọn giữa 2 cấu trúc E1 và E2, chúng tôi đã ghi phổ NOESY của PtSapip (hình 7.29).

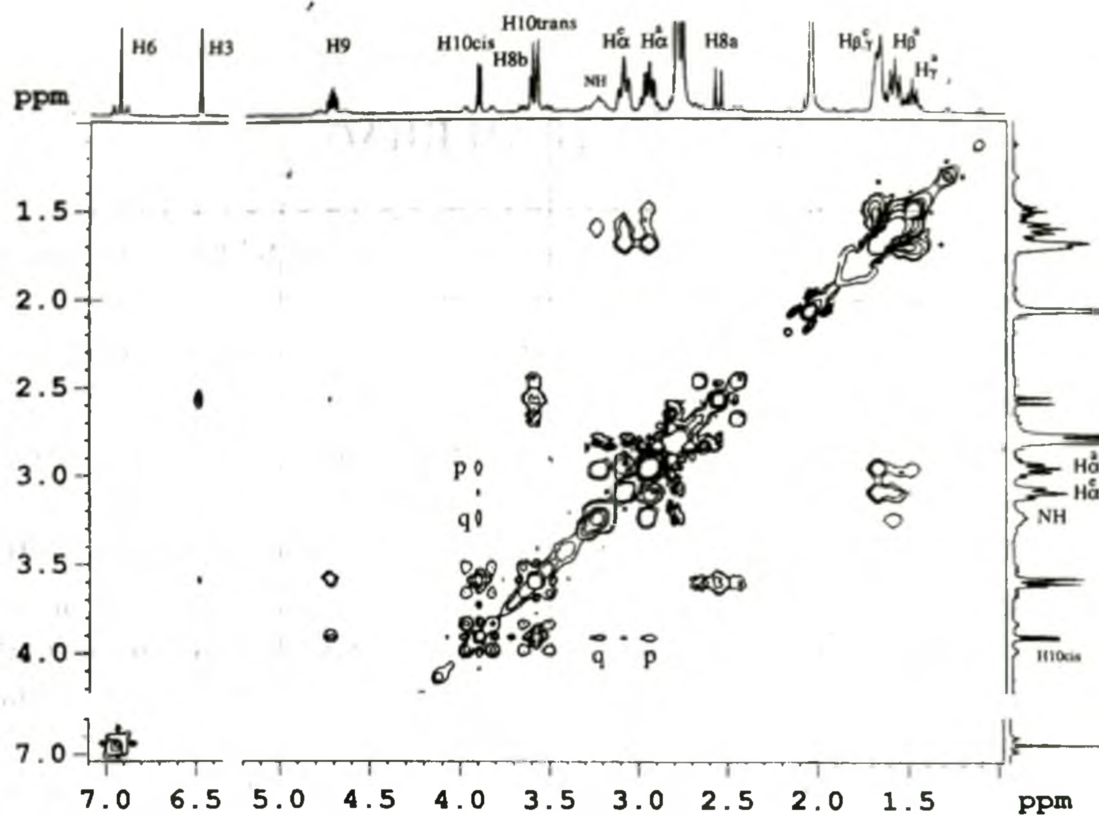
Trên phổ NOESY ở hình 7.29 có đầy đủ các pic giao của các proton gần nhau trong không gian. Đáng chú ý là pic giao *p* chứng tỏ proton H10-*cis* của safrole ở gần proton H_α^a của piperiđin, pic giao *q* chứng tỏ proton H10-*cis* ở gần proton nhóm NH của piperiđin. Trong 2 cấu trúc E1 và E2, chỉ có cấu trúc E1 là phù hợp với điều đó.



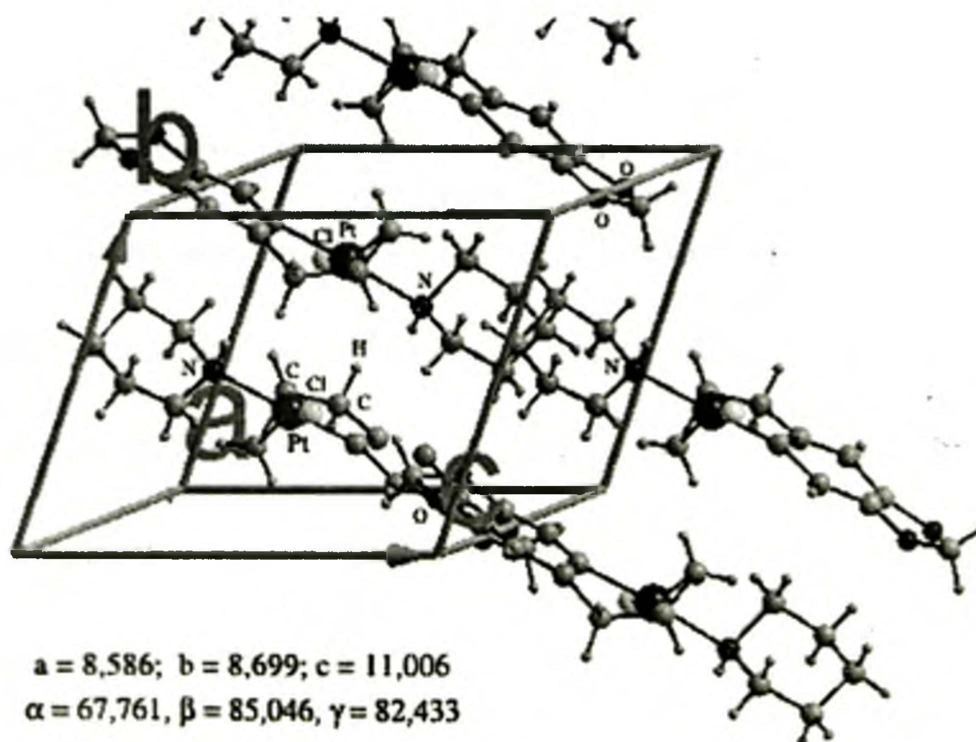
Hình 7.28. Một phần phổ HMBC của PtSapip (trongCD_3COCD_3).

Để khẳng định kết luận đó, chúng tôi đã sử dụng phương pháp nhiễu xạ tia X để xác định cấu trúc của PtSapip. Kết quả đã xây dựng được mô hình cấu trúc phân tử phức chất nghiên cứu và cho biết sự sắp xếp các phân tử trong mạng tinh thể như mô tả ở hình 7.30. Mô hình cấu trúc phân tử theo kết quả nhiễu xạ tia X đó trùng với công thức cấu trúc E1.

Qua việc xác định cấu trúc phức chất $[PtCl(C_{10}H_9O_2)(C_5H_{10}NH)]$, (PtSapip), như đã nêu ở trên, chúng ta thấy rằng, ngay cả đối với các phức chất mới, bất thường, ta vẫn có thể tự xác định được cấu trúc của chúng bằng cách phối hợp các phương pháp phổ thông dụng như UV-Vis, IR, Raman, NMR và MS mà không nhất thiết phải sử dụng phương pháp nhiễu xạ tia X, một phương pháp khó tiếp cận do phần mềm đắt tiền và sự phức tạp của nó.



Hình 7.29. Một phần phổ NOESY của phức PtSApip.



Hình 7.30. Cấu trúc phân tử phức chất PtSapip
và sự sắp xếp trong mạng tinh thể của nó.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. **a.** *Principles of Chemical Nomenclature, A Guide to IUPAC Recommendations*, Blackwell Scientific Publications, Oxford, 1998.

   b. *Nomenclature of Inorganic Chemistry II, Recommendations 2000*. Royal Society of Chemistry, 2001.

2. Martin S. Silberberg. *Chemistry The Molecular Nature of Matter and Change*. McGraw - Hill Higher Education. New York, London, Toronto, 2000.

3. Jolly W.L. *Modern Inorganic Chemistry*. Mcgraw - Hill. Inc. New York, 1991.

4. **a.** Cotton F.A, Wilkison. G. *Advanced Inorganic chemistry*. 5[th] Edition, John Wiley and Sons. New York, 1988; **b.** Cotton F. A, Geoffrey Wilkinson, Carlos A. Murillo, and Manfred Bochmann. *Advanced Inorganic chemistry*. 6[th] Edition, A Wiley-Interscience publication, 1999.

5. J. A. Davies, C. M. Hockensmith, V. Yu. Kukushkin, Yu. N. Kukushkin. *Synthetic Coordination Chemistry Principles and practice*. World Scientific, New Jersey, London, 1996.

6. Shriver D.F., Atkins P. W., Langfor C. H. *Inorganic chemistry*. Oxford university Press, 1989.

7. Н. А. Костромина, В. Кумок Н. А. Скорик. *Химия кооридинационных соединнений*. "Высшая школа", Москва, 1990.

8. Trần Thị Đà, Đặng Trần Phách. *Cơ sở lý thuyết các phản ứng hoá học*. NXB Giáo dục, Hà Nội 2004.

9. Гринберг А. А. *Введение и химии комплексных соединнений*. "Химия", Москва , 1980.

10. Ch. Elschenbroich / A. Salzer. *Organometallchemie*. B. G. Teubner Stuttgart, 1993.

11. **a.** *Comprehensive Coordination Chemistry*. Eds. Geoffrey Wilkinson, Robert D. Gillar and Jon A. McCleverty. Pergamon, Oxford, 1987.

    b. *Comprehensive Coordination Chemistry II*. Second Edition, Edited by Jon A. McCleverty, T. J. Mayer. Elsevier Pergamon, 2005.

12. J. E. Huheey, E. A. Keiter and R. L. Keiter. *Inorganic Chemistry*. Pricıples of Structure and Reactivity. Harper Collins, New York, 4[th] Ed, 1993.

13. Кукушкии Ю. Н. *Химия комплексных соединнений*. Издательство "Высшая школа", Москва, 1985.

14. *Синтез комплексных соединнений металлов платиновой группы*. И. И. Черняев. Издательство "Наука", Москва, 1966.

15. J. M. Lehn, Pure Appl. Chem. 49, 857, 1977.

16. K. B. Yatsimirskii and Ya. D. Lampeka, *Physicochemistry of metal complexes containing macrocyclic ligands* [in Russia] (Naukova Dumka, Kiev, 1985) p. 256.

17. Nguyễn Hữu Đĩnh, Trần Thị Đà, Lê Phi Thuý. *Nghiên cứu một số phức của kim loại chuyển tiếp với axit hữu cơ dùng làm chế phẩm màu cho granit nhân tạo.* Tạp chí Hoá học, T 39, số 1, trang 58-62, 2001.

18. Trần Thị Đà, Nguyễn Thị Bích Nga, Vũ Thị Như Hương, Nguyễn Hữu Đĩnh. *Tổng hợp phức của platin với một vài dẫn xuất quinolin.* Thông báo khoa học ĐHSP Hà Nội, số 1, tr. 68-72, 1991.

19. Trần Thị Đà, Lê Phi Thuý, Phạm Đức Phú, Nguyễn Hữu Đĩnh. *Điều chế kali coban tactrat dùng làm chất tạo màu cho gốm granit.* Tạp chí Hoá học và Công nghệ Hoá chất, số 4, tr 29-32, 1999.

20. Lê Phi Thúy, Trần Thị Đà. *Điều chế phức chất của axit hữu cơ với Cr, Fe, Co làm chất tạo màu cho granit nhân tạo.* Hội nghị Khoa học và Công nghệ hoá hữu cơ toàn quốc lần thứ 2, trang 163-166, Hà Nội, 12/ 2001.

21. Trần Thị Đà, Lê Thị Hồng Hải, Nguyễn Hữu Đĩnh. *Nghiên cứu tổng hợp một số phức chất của Ni(I), Cu(II) với các axit hữu cơ dùng làm chế phẩm tạo màu cho granit nhân tạo.* Tạp chí Hóa học, T 43, số 5A, tr. 273-277.

22. Н. Г. Ключников. *Неорганический Синтез.* "Просвещение", Москва, 1983.

23. Lê Phi Thuý, Lương Ngọc Thế, Trần Thị Trâm, Trần Thị Đà. *Điều chế phức Fomiat của Cr (III), Fe (III), Mn (II), Co (II), Ni (II) dùng làm chế phẩm tạo màu cho granit nhân tạo.* Tạp chí Hoá học và Công nghệ Hoá chất, số 4, tr. 24 - 27, 2001.

24. Yu. N. Kukushkin. *Platinum Metals Review*, **35** (1991), 28.

25. *Meeting on Trans-Influence Regularity.* Izv. Inst. Platin. **28** (1954), 12.

26. Rhoda R. N. Crosby. J, N. *USA. Patent* N° 4273755, 1981.

27. Trần Thị Đà. *Tổng hợp phức kali metylamin tri cloro platinat (II) và kali etylamin tri cloro platinat (II).* Thông báo khoa học ĐHSP Hà Nội, số 6, 1995.

28. Trần Thị Đà. *Tính chất hoá lý một số phức monoamin Pt (II).* Thông báo khoa học của các trường đại học, số 1, tr. 22-25, 1996.

29. Trần Thị Đà, Trịnh Khắc Sáu, Lê Thị Trinh, Phạm Xuân Hương. *Nghiên cứu tương tác của K_2PtCl_4 với quinonin*. Thông báo khoa học ĐHSP số 1, tr. 56-60, 1995.

30. Dương Bá Vũ, Lê Hải Đăng, Đinh Thị Kim Thanh, Nguyễn Nam Trung, Trần Thị Đà; *Nghiên cứu tương tác của K_2PtCl_4 với piperidin và morpholin*. Tạp chí Khoa học Trường ĐHSP Hà Nội, số 4, tr. 109-112, 2001.

31. Trần Thị Đà, Trịnh Khắc Sáu, Nguyễn Hữu Đĩnh. *Tổng hợp và nghiên cứu tính chất một vài phức cis diamin hỗn tạp của Pt (II)*. Tạp chí Hoá học, số 2, tr. 17-21, 1995.

32. Trần Thị Đà, Phạm Đức Phú, Nguyễn Hữu Đĩnh. *Tổng hợp và nghiên cứu tính chất một vài phức cis-dicloro (arylamin) (quinolin) platin (II)*. Tạp chí Hóa học, số 2, tr. 13-16, 1996.

33. Trần Thị Đà, Lê Hải Đăng, Nguyễn Hữu Đĩnh. *Ảnh hưởng của yếu tố không gian đến sự tạo phức của một số arylamin với Pt(II)*. Thông báo khoa học Hóa học Trường ĐHSP Hà Nội 1, số 4, tr. 62-65, 1997.

34. Trần Thị Đà, Nguyễn Hữu Đĩnh, Lê Ngọc Anh. *Phức cis-diamin hỗn tạp của Pt (II) chứa quinolin và một số amin vòng*. Tạp chí Hoá học, 1997, số 2, tr. 21-23.

35. Trần Thị Đà, Lê Hải Đăng, Nguyễn Hữu Đĩnh. *Phản ứng của kali tricloroquinolin platinat (II) với một vài arylamin*. Tạp chí Hoá học, số 2, tr. 10-14, 1998,

36. Dương Bá Vũ, Trần Thị Đà, Đoàn Thị Kim Dung, Nguyễn Hữu Đĩnh. *Tổng hợp, cấu trúc và hoạt tính sinh học của một số phức chất cis - dicloro (morpholin) (amin) platin (II)*. Tạp chí Dược học, số 4, tr. 21-23, 2002.

37. Trần Thị Đà, Phạm Hồng Hải, Phạm Ngọc Thạch, Trương Thị Cẩm Mai. *Tổng hợp, cấu tạo và tính chất một vài phức chất cis-diamin hỗn tạp của platin(II) chứa morpholin*. Tạp chí Hoá học. T41, số 3, trang 72-75, 2003.

38. Tran Thi Da, Duong Ba Vu, Nguyen Huu Dinh, *Synthesic and strtucture of some mixed cis-diamine complexes of Platinum (II) containing morpholine and another amine*. Journal of Coordination Chemisry, Vol. 57. No 6, p. 485-496, 2004.

39. Tran Thi Da, Duong Ba Vu, Nguyen Huu Dinh. *Synthesis and properties of some mixed cis-diamine Pt (II) complexes containing piperidine and aromatic amines*. Journal of Chemistry, số 3, tr. 99-102, 2001.

40. Trần Thị Đà, Dương Bá Vũ, Nguyễn Hữu Đĩnh. *Tổng hợp và hoạt tính sinh học của một vài phức cis-diamin hỗn tạp của Pt (II) chứa piperidin hoặc morpholin và một vài amin khác*. Tạp chí Dược học, số 6, tr. 6-8, 2001.

41. Trần Thị Đà, Nguyễn Thị Thanh Chi, Bùi Đức Thuần, Nguyễn Hữu Đĩnh. *Tổng hợp, cấu trúc, tính chất của một số phức chất platin (II) chứa piperidin và amin thơm.* Tạp chí Hoá học, T.43 (2), tr. 169-173, 2005.

42. Tran Thi Da, Duong Ba Vu, Nguyen Huu Dinh. *Synthesis and biological activities of some mixed cis-diamines complexes of Pt (II) containing piperidine and other amines.* Jourrnal of science, Hanoi VNU, số 1, tr. 59-63, 2002.

43. Trần Thị Đà, Nguyễn Thị Thanh Chi, Dương Bá Vũ. *Tổng hợp, cấu trúc, tính chất và thăm dò hoạt tính chống ung thư của một số phức chất platin (II) chứa piperidin hoặc morpholin và amin béo.* Hội nghị Hoá học toàn quốc lần thứ IV, trang 104, Hà Nội 10/2003.

44. Tran Thi Da, Nguyen Huu Dinh. *Platinum complexes containing quinoline derivatives.* Proceedings of Fifth Eurasia Coference on Chemical Sciences. Quangzhou, Chine, December, 10 – 14, p. 148, 1996.

45. Tran Thi Da, Truong Thi Cam Mai, Pham Ngoc Thach, Nguyen Huu Dinh. *Structure of mixed cis-diamine complexes of Pt(II) containing pyridine and quinoline.* 10^{th} Asian Chemical Congress, Hanoi, 10/ 03, Session of coordination chemistry, p. 1-4, 2003.

46. Trần Thị Đà, Nguyễn Cao Cường, Nguyễn Hữu Đĩnh.*Tổng hợp, cấu trúc và tính chất một vài phức chất của platin(II) chứa pyriđin và toluiđin hoặc aniziđin.* Tạp chí Hoá học, T. 43 (4), tr. 442-446, 2005.

47. Nguyễn Thị Phương Chi, Trần Thị Đà, Chu Đình Kính. *Phức cis-diamin hỗn tạp của platin (II) chứa anilin và một số amin thơm.* Tạp chí Phân tích Hoá, Lý và Sinh, T 5, số 4, tr. 47-49, 2000.

48. Nguyen Thi Phuong Chi, Tran Thi Da, Chu Dinh Kinh, Ha Phuong Thu. *A Study on mixed cis-diamine conplexes of platinum (II) containing aniline and heterocyclic amines.* Advances in Natural Sciences, V1, N1, 2001.

49. Trần Thị Đà. *Tổng hợp cisplatin và dihydroxocisplatin – các phức chất dùng để chữa trị ung thư.* Tạp chí Dược học, số 6, tr. 5-7, 1995.

50. Н. Н. Желиговская, Чан Тхи Да. *Кооридинационная химия.* Т 14, 223-228, 1988.

51. Trần Thị Đà, N. N. Zheligovskaya. *Nghiên cứu các phức cis và trans-diammin tetra hydroxoplatin (IV).* Tạp chí Hoá học, T. 33, số 4, tr. 44-49, 1995.

52. A.D.Ghelman, E.F. Karandasova, L.N. Essen, *Izv. Sectora Platinum, IONC AN SSSR*, 149, v. 24, p. 68, 1949.

53. И. М. Коренман. *Органические реагенты в неорганическом анализе*, Москва, "Химия", 1980.

54. Кукушкин, Ю. Н., Буданова В. Ф., Седова Г. Н. *Термические превращение кооридинационных соединнений в твёрдом фазе*. Ленинград, 1981.

55. D. Dollimore. *Anal. Chem.* 64, 147 (Review), 1992.

56. Гриберг А. А., Кукушкнн, Ю. Н. *О кинетике взаимодействия аммиака с хлороплатинитом калиа и солью Косса*. - Ж. Неорган. хим, т. 2, выс. 1, с. 106-111, 1957.

57. Гринберг А. А., Кукушкнн Ю. Н. *О кинетике взаимодействия аммиака с некоторыми солями типа $K_2[PtX_4]$ и $K[PtNH_3X_3]$*. Ж. Неорган. хим., т. 4, выс. 2, с. 319-324, 1959.

58. Toshio Kinugasa, Michiko Nakamura, Hiroaki Yamada, A. Saika. *Nuclear magnetic resonance studies of styrene derivative complexes of platinum*. Inorg. Chem. Vol 7, 2649-2651, 1968.

59. J. S. Anderson. *J. Chem. Soc.* 1042, 1936.

60. Richard Cramer. *Ethylene Exchange in Zeise's anion*. Inorg. Chem. Vol 4, 445-447, 1965.

61. G. K. Anderson, R. Kumar. *Inorg. Chem.* 23, 4064, 1984.

62. D. A. Duddell, P. L. Goggin, R. J. Goodfellow, M. G. Norton. J. *Chem. Soc. Chem. Commun.* 879, 1968.

63. W. J. Cherwinski, H. C. Clark. *Can. J. Chem.* 47, 2665, 1969.

64. Trần Thị Đà, Nguyễn Thị Thanh Chi, Tống Thị Cẩm Lệ. *Tìm diều kiện tổng hợp phức chất $K[PtCl_3(Metyleugenol)]$ và phức chất $K[PtCl_3(Safrol)]$*. Tạp chí Khoa Học. ĐHSP Hà Nội, số 1, tr. 53-55, 2005.

65. Trần Thị Đà. *Phương pháp mới tổng hợp cis-dicloro dimetyl amin Pt(II) và cis-diclorodietylamin Pt (II)*. Tạp chí Hoá học, T. 34, số 1, tr. 29-33, 1996.

66. Н. Н. Желиговская, Чан Тхи Да. *Кооридинационная химия*. Т 13, 1398-1401, 1987.

67. Trần Thị Đà, Phạm Đức Phú. *Nghiên cứu sự tạo phức của 8-hydroxy quinolin với platin (II) trong môi trường axit*. Thông báo khoa học, ĐHSP Hà Nội, số 7, tr. 39-43, 1995.

68. Trần Thị Đà, Lê Thị Hồng Hải, Lê Phi Thuý, Ngô Thị Hồng Hảo, Phạm Đức Phú, Nguyễn Hữu Đĩnh. *Tổng hợp, cấu tạo và tính chất một số phức chất của Cr(III), Mn(II), Mn(III), Fe(III), Co(II) với các axit fomic, oxalic, tactric và xitric*. Hội nghị Hoá học toàn quốc lần thứ IV, trang 103, Hà Nội 10/2003.

69. D. Broadbent, D. Dollinmore, J. Dollinmore. *The thermal decomposition oxalates*. J. Chem. Soc. A. (3) 451-455, 1967.

70. D. Dollimore. *Anal. Chem.* 66, 17 (Review), 1994.

71. I. Dranca, T. Lupascu, V. Solfransky, V. Popa, M. Vass. *Thermoanalytical study of some salts of 3d metals with d-tartaric acid.* Journal of thermal ananlysis, Vol 46, 1403-1412, 1996.

72. Hoàng Nhâm, Lê Chí Kiên, Nguyễn Hoa Du. *Phức chất hỗn hợp tạo bởi các nguyên tố đất hiếm với đibenzoylmetan và 2,2'-đipyriđin.* Tạp chí Hóa học, 36 (3), 40-44, 1998.

73. Nguyễn Trọng Uyển, Đào Văn Chung, Lê Hữu Thiềng. *Tổng hợp và nghiên cứu các phức chất một số nguyên tố đất hiếm (Ho, Er, Tm, Lu) với L-phenylalanin bằng các phương pháp hóa lí.* Tạp chí Hóa học, T. 39, 2, 93-96, 2001.

74. Nguyễn Trọng Uyển, Đào Văn Chung, Lê Hữu Thiềng. *Tổng hợp và nghiên cứu các phức chất một số nguyên tố đất hiếm (La, Pr, Sm) với L-phenylalanin.* Tạp chí Phân tích Hóa, Lí và Sinh học, T. 6, 4, 47-50, 2001.

75. Чан Тхи Да. *Синтез и изучение физико-химических свойств моноамино-комплексов платины.* Каиндидатская диссертация, МГУ, 1986.

76. Lê thị Hồng Hải, Nguyễn Anh Tuấn, Phạm Thanh Thuỷ, Bùi Đức Nguyên, Trần Thị Đà. *Nghiên cứu tổng hợp một số phức chất của Ni(II), Cu(II), Mn(II) với các axit hữu cơ dùng làm chế phẩm tạo màu cho granit nhân tạo.* Tuyển tập báo cáo, Hội thảo khoa học cơ bản, chuyên nghành Hoá Vô cơ, 2001 -2005, tr. 126-130, Hà Nội 11/2005.

77. Trần Thị Đà, Lê Thị Hồng Hải, Phạm Thanh Thủy, Nguyễn Hữu Đĩnh. *Nghiên cứu tổng hợp một số phức chất của Cu(II) với các axit hữu cơ dùng làm chế phẩm tạo màu cho granit nhân tạo.*

78. V. Gutmann. *Coordination Chemistry in nonaqueous Solution.* Spring-Verlag, New York, 1968.

79. W. D. Jones, F. J. Feher, *J. Am. Chem. Soc.* 104, 4240, 1982.

80. Yu. P. Kitaev, T. V. Troepolskaya, G. K. Budnikov. *Intermediate products in electrochemical reactions* (in Russian) Nauka, Moscow, 216, 1982.

81. P. H. Rieger. *Electrochemistry.* Chapman and Hall, London, 2nd Ed, 1993.

82. M. C. Chakravorty, G. V. B. Subrahmanyam, *Coord. Chem. Rev.* 135/136, 65, 1994.

83. Z. Nagy. *Electrochemical synthesis of inorganic compounds.* Plenum, New York, 1985.

84. Russell S. Drago. *Physical methods in Chemistry;* W. B. Saunders Company; Phyladenphia; 1984.

85. И. Б. Берсукер. *Электронное строение и свойства кооридинационных соединнений.* Издательство "Химия", Лениинградское отделение, 1976.

86. E. I. Solomon, A. B. P. Lever. *Inorganic electronic structure and specstroscopy*, Vol 2. John Wiley & sons, Inc, 1999.

87. Nguyễn Hữu Đĩnh, Trần Thị Đà. *Ứng dụng một số phương pháp phổ nghiên cứu cấu trúc phân tử.* NXB Giáo dục, Hà Nội, 1999.

88. Tran Thi Da, Duong Ba Vu, Nguyen Huu Dinh. *Syntheis and properties of some mixed cis-diamine Pt(II) complexes containing piperidine and aromatic amines.* Journal of Chemistry, T 39 (3), pp. 99-102, 2001.

89. Tran Thi Da, Duong Ba Vu, Nguyen Huu Dinh. *Synthesic and strtucture of some mixed cis-diamine complexes of Platinum (II) containing morpholine and another amine.* Journal of Coordination Chemisry, Vol. 57, No 6, p. 485-496, 2004.

90. Tran Thi Da, Duong Ba Vu, Nguyen Huu Dinh. *Syntheis and structure of some platinum (II) complexes containing piperidine and aromatic amines.* 8[th] Eurasia conferencen on chemical sciences, Session coordination chemistry- metal in medicine sensors, pp. 1-8, Hanoi, Vietnam, 10/2003.

91. K. Nakamoto. *Infrared spectra of inorganic and coordination compounds.* John Wiley, New York, 1970.

92. K. Nakanishi, P. H. Solomon. *Infrared absorption spectroscopy.* Hilden day. Calif, 1977.

93. Manfred Hesse, Herbert Meier, Bernd Zecd. *Spectroscopic Methods in Organic Chemistry.* Georg Thieme Verglad Stuttgart. New York, 1997.

94. H. Duddley Williams, Ian Fleming. *Spectroscopic Methods in Organic Chemistry.* Mc Graw Hill Book, London, 1989.

95. Trần Thị Đà, Dương Bá Vũ, Nguyễn Đức Vượng, Nguyễn Hữu Đĩnh. *Phân tích phổ Raman dãy phức chất diamin dicloro của Pt (II).* Tạp chí Hoá học và Công nghệ Hoá chất, số 3. tr 17-21, 2001.

96. Trần Thị Đà, Dương Bá Vũ, Đặng Thị Minh Huệ, Nguyễn Hữu Đĩnh. *Phổ Raman và cấu tạo của một số phức chất Pt(II) chứa piperidin hoặc morpholin.* Tạp chí phân tích Hoá, Lí và Sinh học, T 6, số 4, trang 39-41, 2001.

97. Trần Thị Đà, Dương Bá Vũ, Nguyễn Hữu Đĩnh; *Tổng hợp và hoạt tính sinh học của một vài phức cis-diamin hỗn tạp của Pt(II).* Tạp chí Dược học, No 6, trang 6-8, 2001.

98. Duong Ba Vu, Tran Thi Da, N. Huu Dinh. *Syntheis and properties of some mixed cis-diamine Pt(II) complexes containing piperidine and other amines.* Tạp chí

Khoa học (Vietnam National University, in English), t. XVIII, No 1, pp. 42-46, 2002.

99. Dương Bá Vũ, Trần Thị Đà, Đoàn Kim Dung, Nguyễn Hữu Đĩnh. *Tổng hợp, cấu trúc và hoạt tính sinh học của một số phức chất cis-dicloro (morpholin) (amin) platin(II).* Tạp chí Dược học, No 4, trang 21-23, 2002.

100. Trần Thị Đà, Phạm Ngọc Thạch, Trương Thị Cẩm Mai. *Tổng hợp và tính chất một số đồng phân cis-, trans-diamin dicloro Pt(II).* Tạp chí Khoa học Trường ĐHSP Hà Nội, số 4, tr. 68-73, 2002.

101. Trần Thị Đà, Phạm Đức Phú, Hoàng Thị Thu Phương. *Điều chế kali coban oxalat làm chế phẩm tan tạo màu cho granit nhân tạo.* Thông báo khoa học ĐHSP, Hà Nội, số 4, tr. 34-38, 1999.

102. Lê Phi Thuý, Nguyễn Thị Thuý Nga, Mai Thị Dung, Nguyễn Hữu Đĩnh, Trần Thị Đà. *Điều chế phức Fe(III) xitrat dùng làm chế phẩm tạo màu cho granit nhân tạo.* Tạp chí Khoa học Trường ĐHSP Hà Nội, số 4, tr. 114-118, 2001.

103. Trần Thị Đà, Lê Thị Hồng Hải, Nguyễn Hữu Đĩnh. *Nghiên cứu tổng hợp một số phức chất của Ni(I), Cu(II) với các axit hữu cơ dùng làm chế phẩm tạo màu cho granit nhân tạo.* Tạp chí Hóa học, T 43, số 5A, tr. 273-277.

104. Trần Thị Đà, Lê Thị Hồng Hải, Phạm Thanh Thủy, Nguyễn Hữu Đĩnh. *Nghiên cứu tổng hợp một số phức chất của Cu(II) với các axit hữu cơ dùng làm chế phẩm tạo màu cho granit nhân tạo.* Tạp chí Khoa học, ĐHSP Hà Nội, số 4, tr. 75-78, 2005.

105. Trần Thị Đà, Lê Thị Hồng Hải, Nguyễn Anh Tuấn, Nguyễn Hữu Đĩnh. *Tổng hợp, cấu tạo, tính chất và ứng dụng một số phức chất của Ni(II) với các axit fomic, axetic, tactric, xitric.* Tạp chí Hoá học, T. 44 (1), tr. 44-47, 2006.

106. Trần Thị Đà, Lê Thị Hồng Hải, Nguyễn Thị Ngọc Vinh, Nguyễn Hữu Đĩnh. *Tổng hợp một số phức chất mangan dùng làm chế phẩm tạo màu cho granit nhân tạo.* Tạp chí Khoa học và Công nghệ. T. 44, số 2, tr. 65-70, 2006.

107. Ha T. B. Souchard J. P. *Determination of cis- trans isomers of amine and pyridine platinum(II) complexes by J_{PtH} coupling sonstant.* Polyhedron, Vol, 9, No 21, 2647 -2649.

108. Harald Gunther. *NMR Spectrscopy.* John Wiley& Sons, New York, Singapore, 1995.

109. Trần Thị Đà, Nguyễn Thị Thanh Chi, Tống Thị Cẩm Lệ, Nguyễn Hữu Đĩnh. *Xác định cấu trúc của phức chất kali tricloro(metyleugenol) platinat(II) và phức chất kali tricloro(safrol) platinat(II) bằng phương pháp NMR.* Tạp chí Phân tích Hóa, Lý và Sinh học, tập 10, số 2, tr. 3-7, 2005.

110. Nguyen Huu Dinh, Tran Thi Da. *^1H NMR of platinum(II) complexes containing piperidine and another amine* . Journal of Coordination Chemistry, Vol. 56, No 8, pp. 683-689, 2003.

111. Trần Thị Đà, Trương Thị Cẩm Mai, Nguyễn Hữu Đĩnh. *Tính chất phổ và cấu trúc của trans-đicloro(etilen)(pyriđin)platin(II) và trans-đicloro(etilen)-(đietylamin)platin(II).* Tạp chí Phân tích Hoá, Lý và Sinh học, tập 10, số 3, tr. 35-38, 2005.

112. Trần Thị Đà, Trương Thị Cẩm Mai, Nguyễn Hữu Đĩnh. Tính chất phổ và cấu trúc của *trans*-đicloro(etilen)(pyriđin)platin(II) và *trans*-đicloro(etilen)(đietylamin)platin(II). Tạp chí Phân tích Hoá, Lý và Sinh học, tập 10, số 3, tr. 35-38, 2005.

113. Trần Thị Đà, Nguyễn Thị Thanh Chi, Tống Thị Cẩm Lệ. *Tìm điều kiện tổng hợp phức chất $K[PtCl_3(Metyleugenol)]$ và phức chất $K[PtCl_3(Safrol)]$.* Tạp chí Khoa Học. ĐHSP Hà Nội, số 1, tr. 53 - 5, 2005.

114. Umberto Belluco. *Organometallic and Coordination chemistry of platinum.* Academic press London and New York, 1974.

115. Trần Thị Đà, Nguyễn Thị Thanh Chi, Nguyễn Thị Tuyết Minh, Trần Thị Minh Thu, *Tổng hợp và cấu trúc một vài phức chất của platin chứa olefin thiên nhiên.* Tuyển tập các công trình Hội nghị Khoa học và Công nghệ Hóa hữu cơ toàn quốc lần thứ 3, tr. 36-40, Hà Nội, 11/ 2005.

116. Constantin E. Schnell A. *Mass Spectrometry.* Ellis Horwood, Hemel Hempstead, 1990.

117. Nguyễn Thị Phương Chi, Chu Đình Kính, Trần Thị Đà, Hà Phương Thư. *Nghiên cứu đặc điểm phổ khối lượng của một số hợp chất phức cis-đicloro điamin platin (II).* Hội nghị toàn quốc các đề tài nghiên cứu khoa học cơ bản trong lĩnh vực Hoá lý và Hoá lý thuyết, tr. 90-95, 2001.

118. *Electrospray Ionization Mass Spectrometry.* Edited by Richard Cole. John Wiley & Sons, 1997.

119. Ross Willoughby, Edward Sheehan, Sam Mitrovich. *A Global View of LC/MS* Global View Publishing Pittsburgh, 1998.

120. *Liquit Chromatography - Mass Spectrometry (2nd Edition).* W. M. A. Niessen Marcel Dekker Publishing, 1999.

121. Vũ Đăng Độ, Triệu Thị Nguyệt, Trịnh Ngọc Châu. *Nghiên cứu cấu tạo của phức chất Ni-hiđrotris(3,5-điisopropylpyrazolyl) borat với ligan crotyl bằng phương pháp phổ cộng hưởng từ hạt nhân.* Tạp chí Khoa học, ĐHQG Hà Nội T19, No 1, 12-17, 2003.

122. Vũ Đăng Độ, Triệu Thị Nguyệt, Trịnh Ngọc Châu. *Nghiên cứu cấu tạo của phức chất prenyl của Ni với hiđrotris(3,5-điisopropylpyrazolyl) borat với ligan crotyl bằng phương pháp phổ cộng hưởng từ hạt nhân.* Tạp chí Hóa học ứng dụng, No 7, 29-34, 2003.

123. Lưu Minh Đại, Đặng Vũ Minh, Võ Quang Mai. *Chiết thu nhận đất hiếm và Xeri từ quặng sa khoáng monazit Thừa thiên - Huế bằng hỗn hợp tributylphotphat và axit 2-etylhexyl 2-etylhexyl photphonic.* Tạp chí Hóa học, T 41, số 1, 102-106, 2003.

124. Lưu Minh Đại, Đặng Vũ Minh, Võ Quang Mai. *Hiệu ứng tăng cường chiết của các nguyên tố đất hiếm nhẹ (La, Pr, Nd, Sm, Eu) bằng hỗn hợp tributylphotphat và axit 2-etylhexyl2-etylhexyl photphonic từ dung dịch axit nitric.* Tạp chí Hóa học, T 42, số 1, 61-66, 2004.

125. Hồ Viết Quí, Đặng Xuân Thư, Nguyễn Mạnh Hà. *Nghiên cứu sự tạo phức đơn và đa ligan trong hệ xilen da cam (XO)-Ti(IV)-H_2O_2 bằng phương pháp trắc quang.* Tạp chí Khoa học số 4, trang 59-62, Trường ĐHSP Hà Nội, 2004.

126. Lê Chí Kiên, Vũ Kim Thư. *Tổng hợp và nghiên cứu sự tạo phức trong hệ ion đất hiếm(III)-Anion antranilat-phenantrolin.* Tạp chí Hoá học, T 44(2), tr 147-151, 2006.

127. Duong Tuan Quang, Chu Dinh Kinh, Vu Dang Do et al. *Structural investigation of Pt(II) complex of salicylaldehyde thiosemicarbazone and its biological activity.* Tạp chí Hóa học, 39 (4), 118-121, 2001.

128. Hoàng Nhâm, Nguyễn Hùng Huy. *Tổng hợp và nghiên cứu tính chất của các phức chất đồng (II), niken (II) và paladi (II) với benzoyl trifloaxeton.* Hóa học ứng dụng, số 3, 97-100, 2003.

129. Chu Đình Kính, Vũ Đăng Độ, Dương Tuấn Quang et al. *Cấu trúc của 4-phenylthiosemicacbazon isatin, thiosemicacbazon salixylanđehit và phức chất platin của chúng thông qua phổ cộng hưởng từ hạt nhân.* Tạp chí Hóa học, T40, số đặc biệt, 123-126, 2002.

130. Lê Bá Thuận, Hoàng Nhuận, Lưu Xuân Đĩnh, Vũ Đăng Độ. *Cơ chế chiết của Ce(IV) với PC88A trong môi trường axit sunfuric.* Tạp chí Hóa học, T40, số đặc biệt, 116-122, 2002.

PHỨC CHẤT

PHƯƠNG PHÁP TỔNG HỢP VÀ NGHIÊN CỨU CẤU TRÚC

Tác giả:

PGS. TS. TRẦN THỊ ĐÀ (Chủ biên), GS. TS. NGUYỄN HỮU ĐĨNH

Chịu trách nhiệm xuất bản: PGS. TS. TÔ ĐĂNG HẢI
Biên tập và sửa bài: ThS. NGUYỄN HUY TIẾN
NGỌC DIỆP
Trình bày bìa: HƯƠNG LAN

NHÀ XUẤT BẢN KHOA HỌC VÀ KỸ THUẬT
70 Trần Hưng Đạo - Hà Nội

In 700 cuốn, khổ 19× 27 cm, tại Nhà in Đại học Quốc gia Hà Nội.
Quyết định xuất bản số: 75–2007/CXB/84/02/KHKT–6/3/2007
In xong và nộp lưu chiểu QuýIInăm 2007.